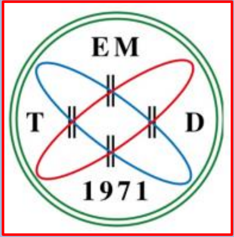






Sabancı Üniversitesi

SUNUM

22. ULUSAL ELEKTRON MİKROSKOPİ KONGRESİ

EMK 2015 ÇALIŞTAY 01 EYLÜL 2015

ENERJİ DAĞILIM X-IŞINI SPEKTROMETRESİ (EDX)

15 kV 2500X 10 µm 7 µm 5 µm

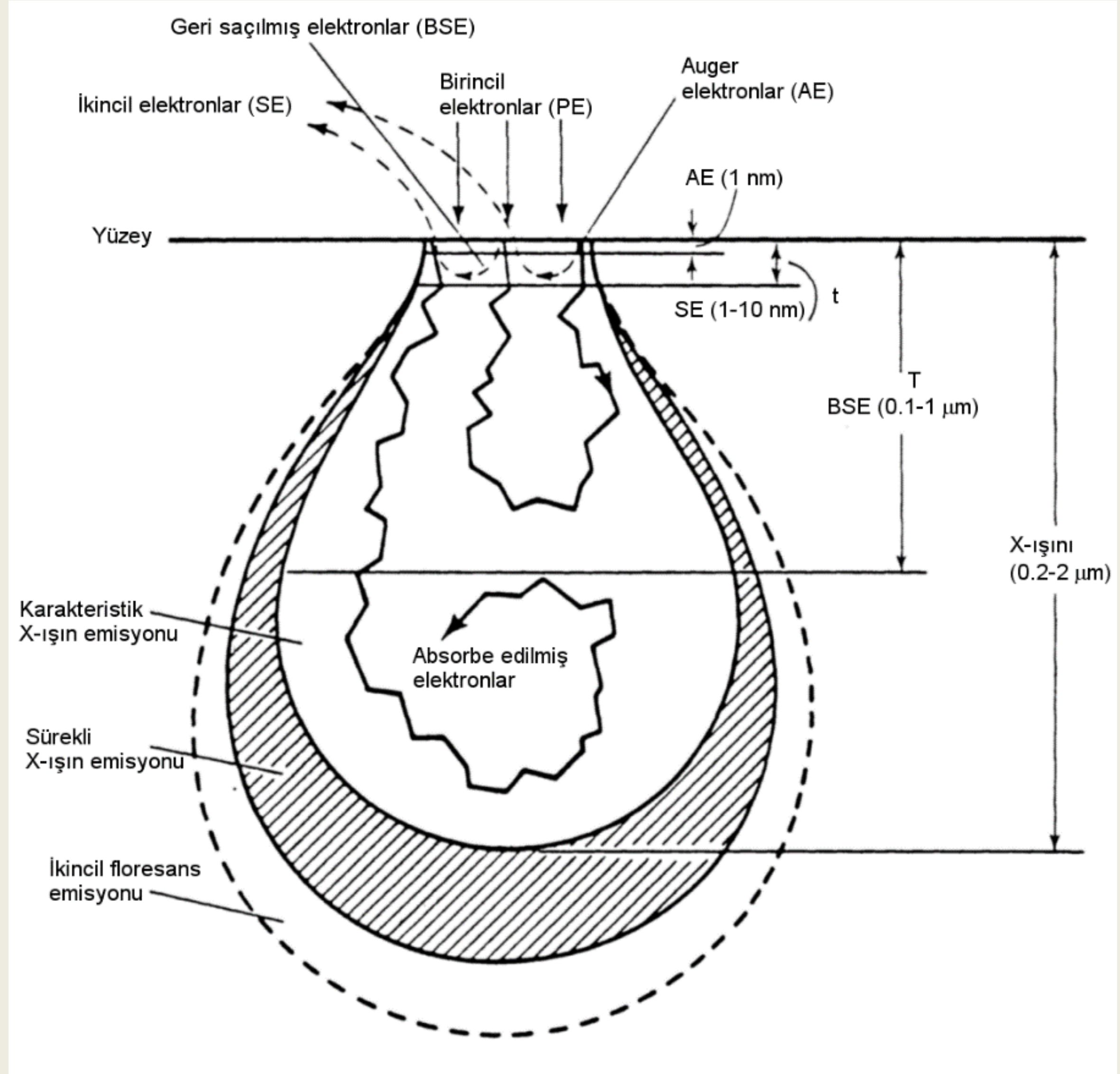
Attila Alkan

Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Kocaeli

ELEKTRON DEMETİ – NUMUNE ETKİLEŞİMİ

Elektron tabancasından çıkan elektron demeti (birincil elektronlar) numuneye ulaştığında numune atomlarının elektrostatik alanları ile etkileşir ve bu atomların yörüngelerindeki elektronlarla çarpışır.

İkincil elektronlar (**SE**), enerjileri düşük olduğu için numune yüzeyine yakın yerlerden ve geri saçılan elektronlar da (**BSE**) enerjileri yüksek olduğundan daha derinden çıkar.



Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

X-IŞINI ÜRETİMİ

KARAKTERİSTİK X-IŞINI YAYIMI

İç yörüngedeki elektronlarla birincil elektronların çarpışması sonucunda, bu yörüngedeki elektronlar yerlerinden sökülebilirler. Bu şekilde iç yörüngede meydana gelen boşluklar, dış yörüngelerdeki elektronlar tarafından doldurulduğunda ise iki konum arasındaki fark ***X-ışını*** olarak yayımlanır. Yörüngeler arası enerji farkı sabit olduğu için ve yörüngeler arasında yüksek olasılıklı transferler de kısıtlı olduğundan, yayımlanan X-ışınlarının büyük bir kısmı belirli enerjilerde ortaya çıkar. Bunlara **karakteristik X-ışınları** adı verilir.

SÜREKLİ X-IŞINI YAYIMI (FRENLEME IŞINIMI, BREMSSTRAHLUNG)

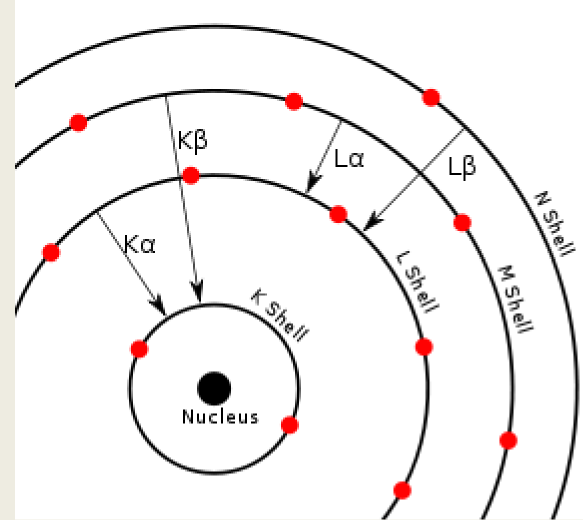
Birincil elektronlar madde içi atom çekirdeklerinde yönlerinden saptırılarak kısmen frenlenir ve soğurulurlar. Kaybedilen enerji, ısı ve X-ışını kuantı olarak açığa çıkar. Frenlenme, miktar olarak değişik olduğu için elde edilen X-ışın enerji spektrumu da süreklidir. Sürekli X-ışınım kantitatif EDX analizinin alt belirleme sınırını negatif etkiler.

İKİNCİL FLORESANS X-IŞINI YAYIMI

Numune etkileşim hacminde **karakteristik** ve **sürekli** X-ışını oluşumunun yanı sıra **ikincil floresans** ışınımı da bulunmaktadır. Elektronların uyarımı sonucu üretilen X-ışınımı, numunenin içinde ikincil bir X-ışınımına (daha düşük enerjili) neden olmaktadır. X-ışını soğurumu ile oluşan bu ışınımına, ikincil floresans ışınımı adı verilir. Kantitatif EDX analizinde düzeltilmesi gereken faktörlerden biridir.

KARAKTERİSTİK IŞINIM

- İsimlendirme: L $\Rightarrow$ K K_α
  M $\Rightarrow$ K K_β
  M $\Rightarrow$ L L_α

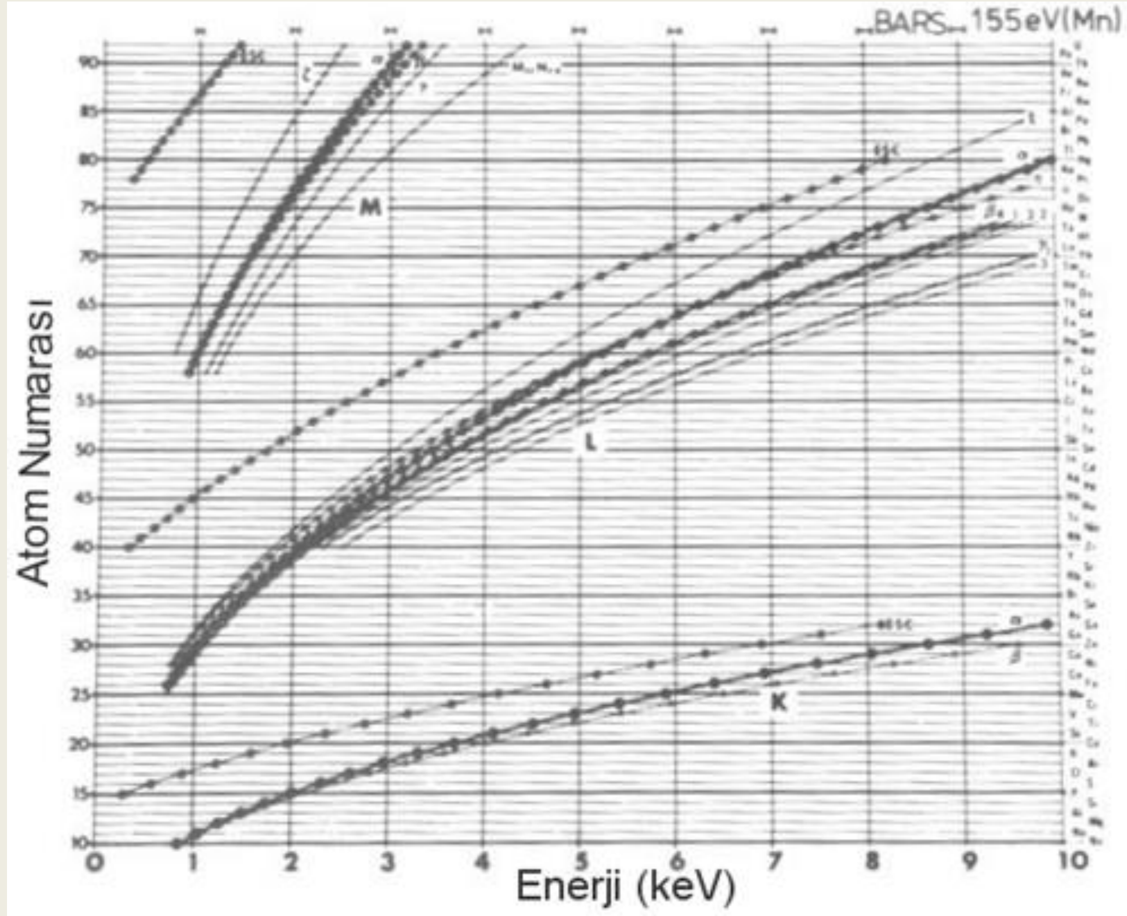


- Kantitatif EDX analizi için daima α piki kullanılır, α piki β' ya göre daha şiddetli bir oluşumdur. Ancak, elementlerin birbirinden ayırt edilmesi amacıyla (kalitatif analiz için) β pikleri de değerlendirmeye alınır.

- Esasta tüm elementler analiz edilebilir. Ancak pratikte kullanılan Be türü detektör penceresi, Na (Z = 11) dan Urayuma kadar analizi mümkün kılar; Na altı elementler dedektör penceresinde tamamen absorbe edilir. Yeni tür organik pencerelerde ise Be (Z = 4) elementine kadar inilebilir.

Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

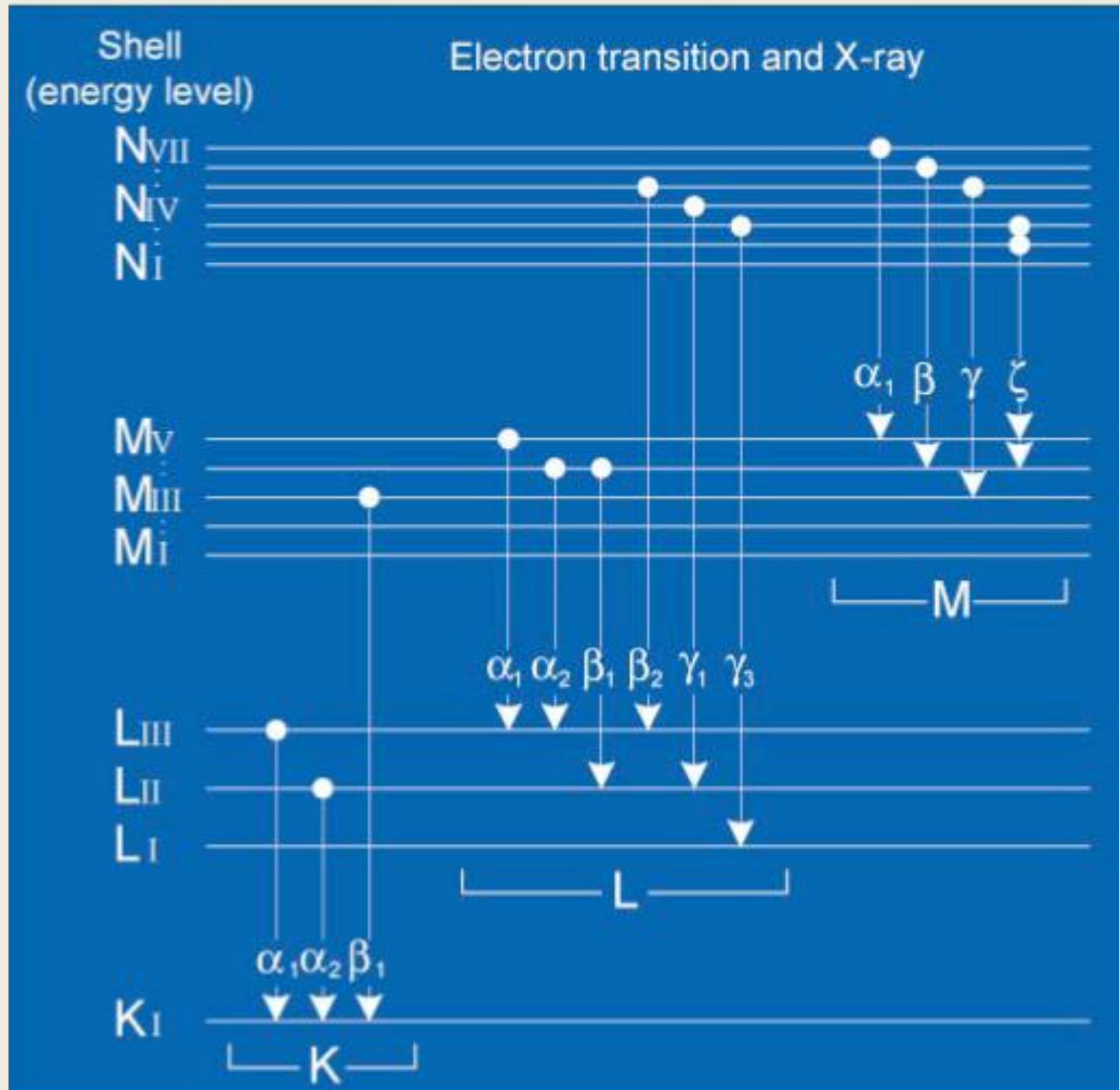
Elementlerin temel emisyon çizgilerinin enerjileri



Elementlerin emisyon çizgilerinin enerjileri şekilde verilmiştir. Görüldüğü gibi ayrıca alt gruplar da bulunmaktadır (örn. α_1, α_2). Kantitatif EDX analizinde α alt grupları çok yakın oldukları için beraber sayılır.

Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

ELEKTRON GEÇİŞLERİ ve X-IŞINIMLARI



Kaynak: «Electron Microprobe Analysis» Nilanjan Chatterjee

KARAKTERİSTİK X-IŞINIMI

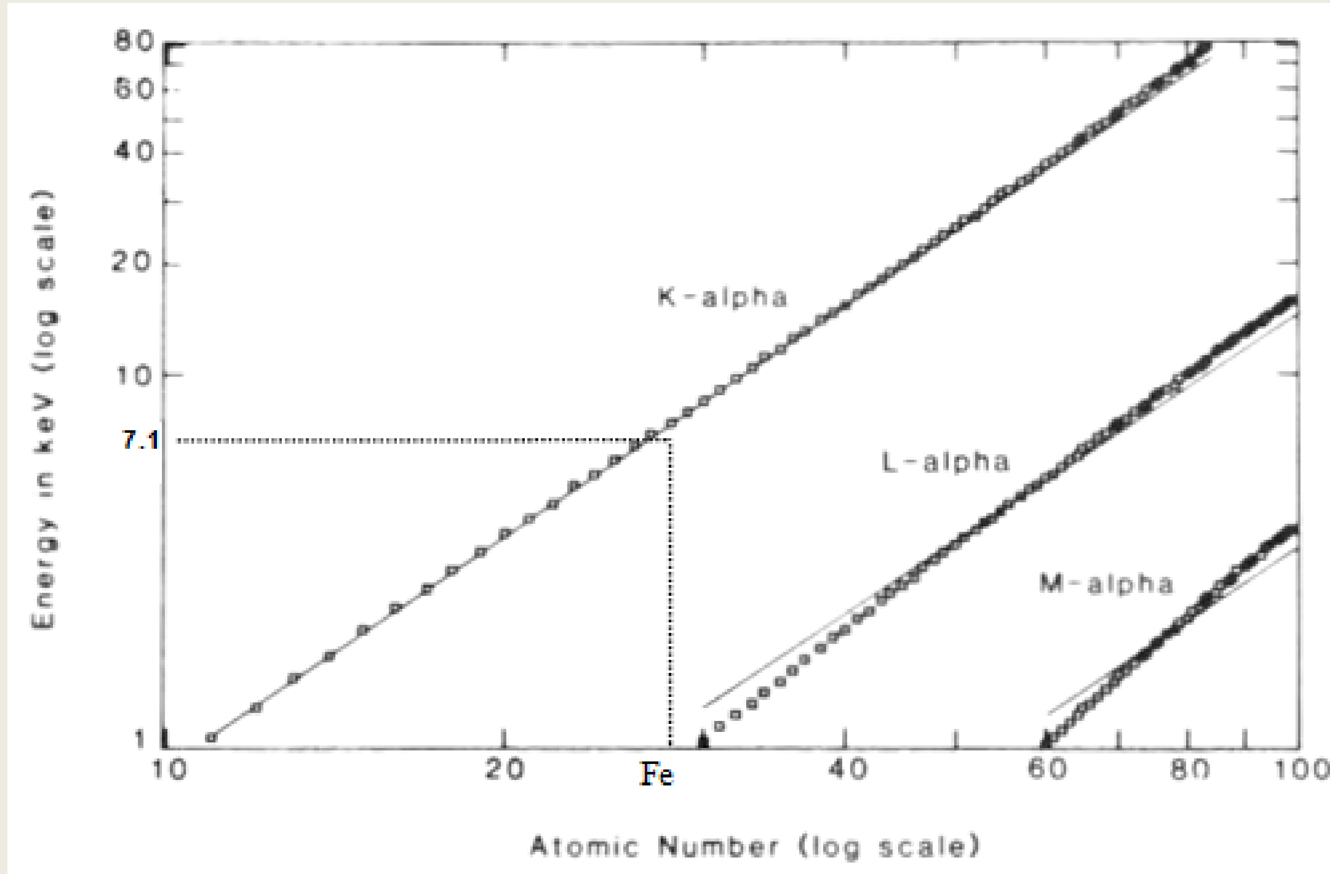


Henry G. J. Moseley
(1887-1915)

- X-ışınları analiziyle kompozisyon belirlenmesi MOSELEY yasası ile gerçekleşir.
- Moseley, çeşitli elementlerin uyarılmasıyla ortaya çıkan X-ışını frekanslarının, o elementlerin atom numarasıyla basit bir doğrusal ilişkide olduğunu gözlemlemiştir.
- Atomun uyarılmasında bir yörünge elektronun atılabilmesi için, çarpan parçacığın (elektron, foton v.b.) yeterli enerjiye gereksinimi bulunmaktadır. Bu enerjiye bağ enerjisi veya o kabuk için kritik enerji (E_c) denir.

Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

X-IŞINI ENERJİLERİNİN ATOM NUMARASINA GÖRE LOGARİTMİK EĞRİLERİ

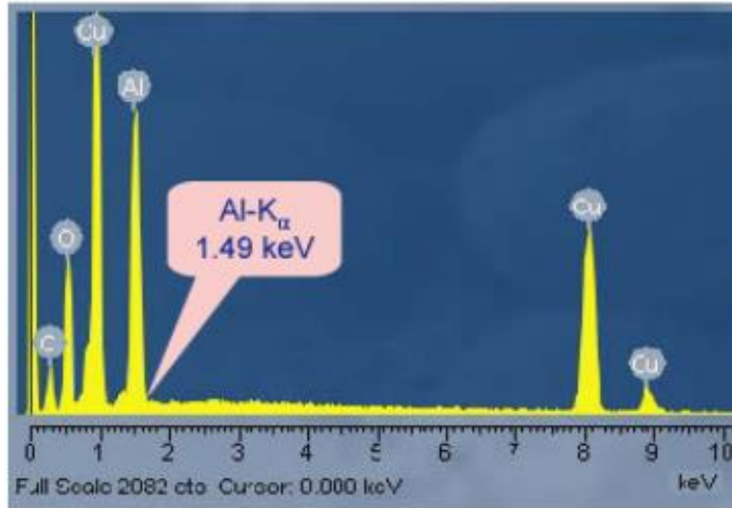


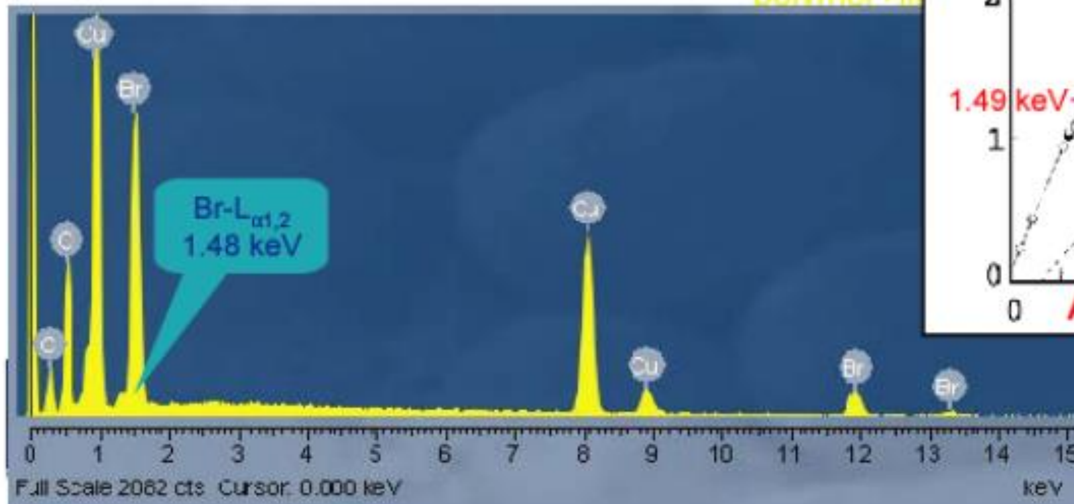
Fe için kritik enerji E_c= 7,111 keV'dir. Demirin $K\alpha_1$ yayım enerjisi 6,403 keV olup, bunun için L_3 -> K atlaması gerekiyor. Boşalan L_3 yeri M_5 -> L_3 atlaması ile doluyor. Burada da $L\alpha_1$ yayımı (0,704 keV)gerçekleşiyor. Böylece her iki yayım enerjisinin toplamı kritik enerjiye (E_c) eşit oluyor.

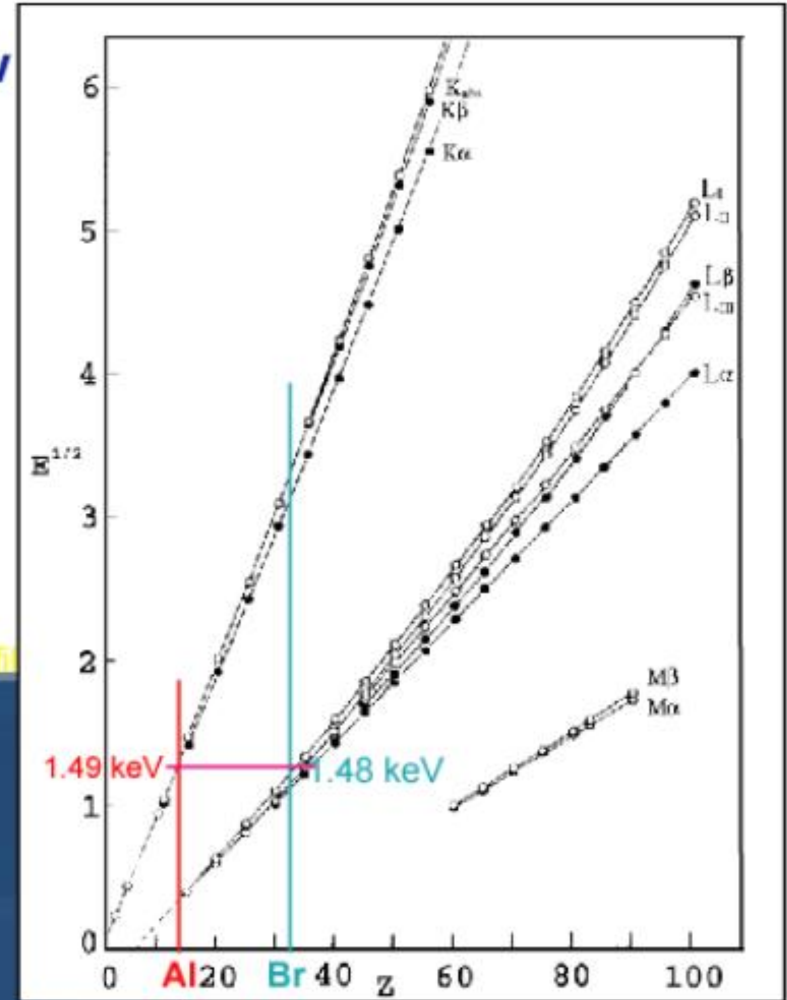
Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

FARKLI ELEMENTLERİN BİRBİRİNE ÇOK YAKIN ENERJİYE SAHİP ÇİZGİLERİ

Characteristic lines: Moseley's Law



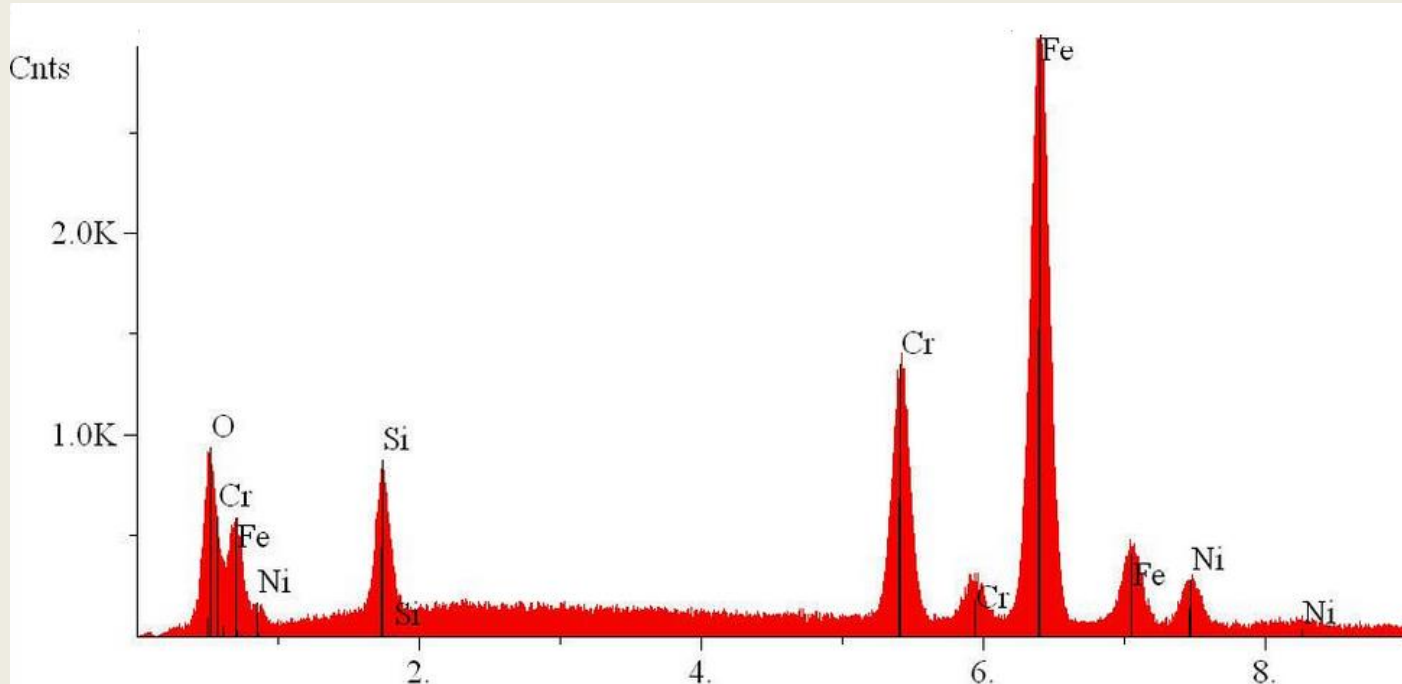




Kaynak: «Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS)» Pavel Zinin

KARAKTERİSTİK X-IŞINIMI

- Karakteristik X-ışını enerjisinin ait olduğu elementten elde edilen şiddet kullanılarak, o elementin kütlesel miktarı (kütle-%) hesaplanır.
- Ancak konsantrasyon hesaplamasında düzeltme yapmak gerekir. Bu işlem **ZAF** düzeltmesi olarak adlandırılır.
- Pratikte uyarım enerjisinin 2,5 misli bir elektron enerjisiyle çalışmak gereklidir; Örneğin çelik matrisi (Fe K_α = 6.4 keV) için 15-20 keV yeterli bir değerdir.



Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

KARAKTERİSTİK X-IŞINIMI ENERJİLERİ

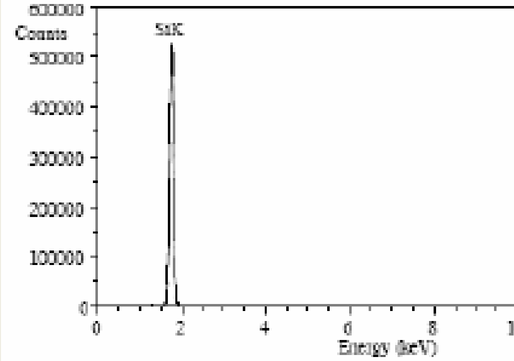
EDS analizinde 15-20 keV ile çalışıldığında;

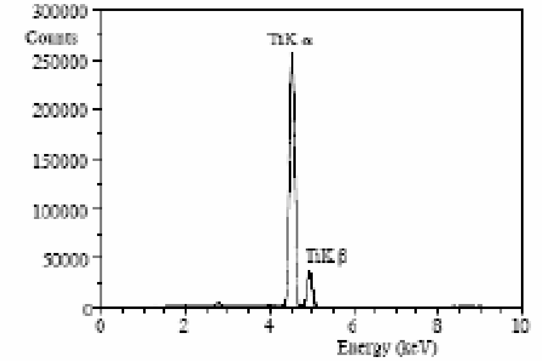
hafif elementler, K serisi

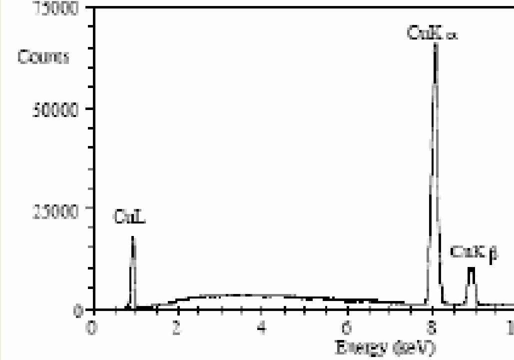
orta elementler, L serisi veya K + L serisi

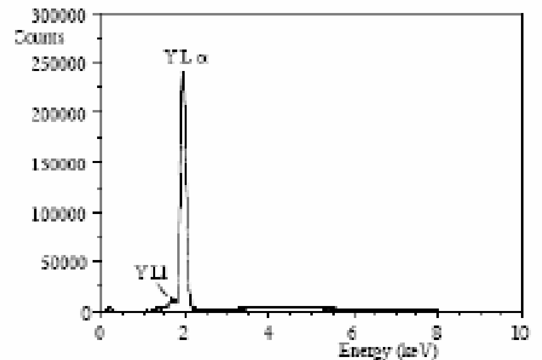
ağır elementler, M serisi veya L + M serisi

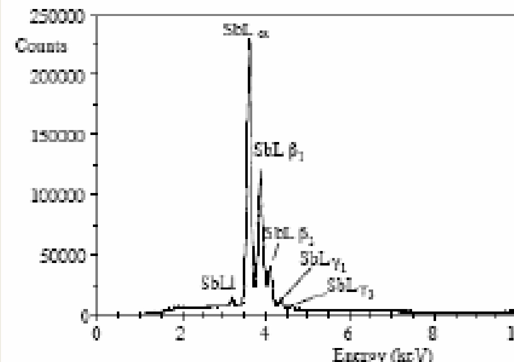
karakteristik ışın yayarlar.

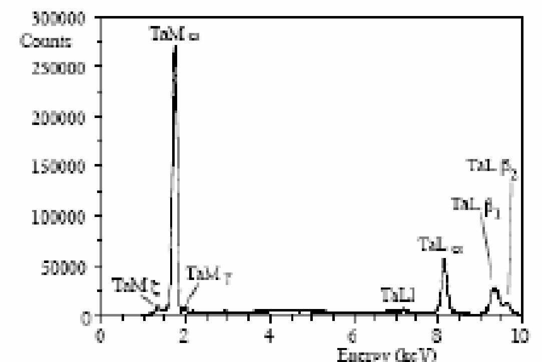












Kaynak: «Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primeré Bob Hafner

EDX DEDEKTÖRÜ

- Tipik bir EDX detektörü kristali Li katkılı Si kristaline ve ona bağlı FET (alan etkili transistör) ön yükselteç devresine sahiptir. Detektöre gelen X-ışını fotonu ölü katman altı aktif bölgede serbest bir **elektron-boşluk** çifti oluşturur. Oluşan yük taşıyıcı çifti sayısı ‘’N’’, X-ışını fotonunun enerjisiyle doğru orantılıdır.

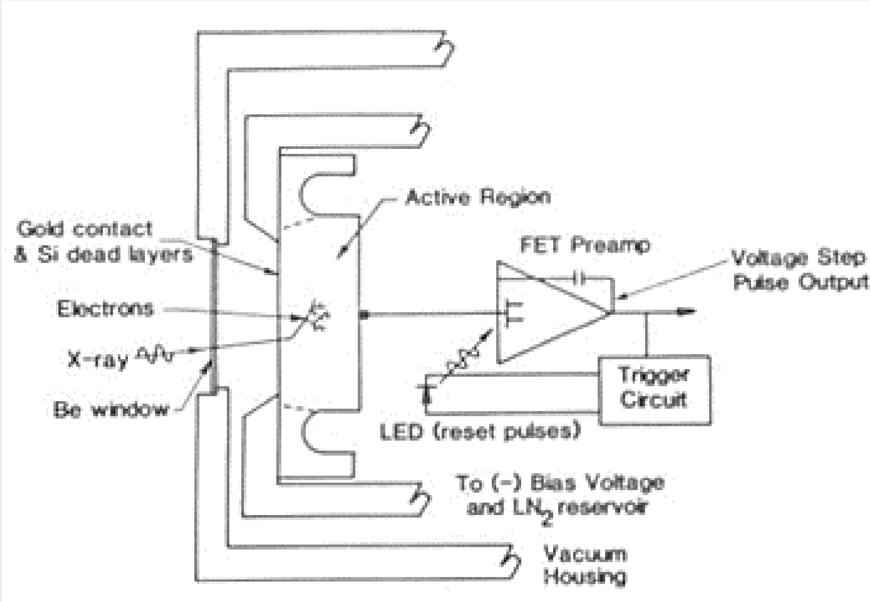
$$N = E / \varepsilon$$

- Bu eşitlikte, ε orantı sabitidir ve 3.8 eV (Li katkılı Si içinde 1 elektron-boşluk çifti oluşturmak için gerekli enerji) değerine sahiptir.

- Detektöre uygulanan gerilimle bu çiftler emilir ve bir voltaj darbesine (impulse) dönüştürülür. Oluşan darbe E ile doğru orantılı olduğu için, darbe yüksekliğine bağlı olarak, X-ışını enerjileri çok kanallı bir çözümleyicide (MCA) sınıflandırılır. Kanal eni (eV/kanal) spektrum kalibrasyonunu gösterir.

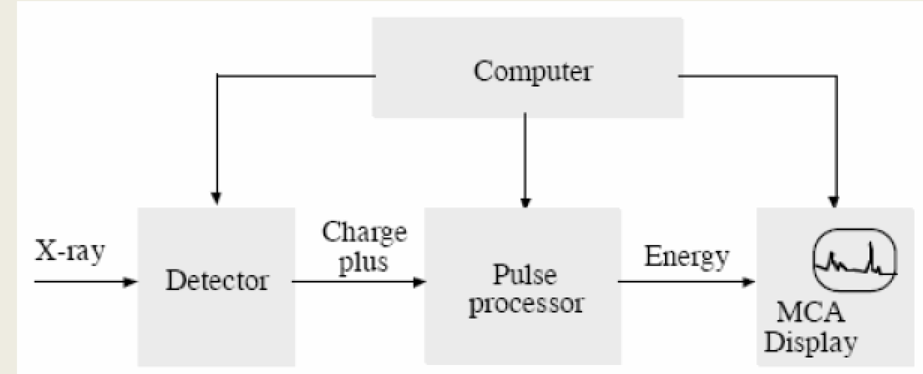
Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

EDX DEDEKTÖRÜ

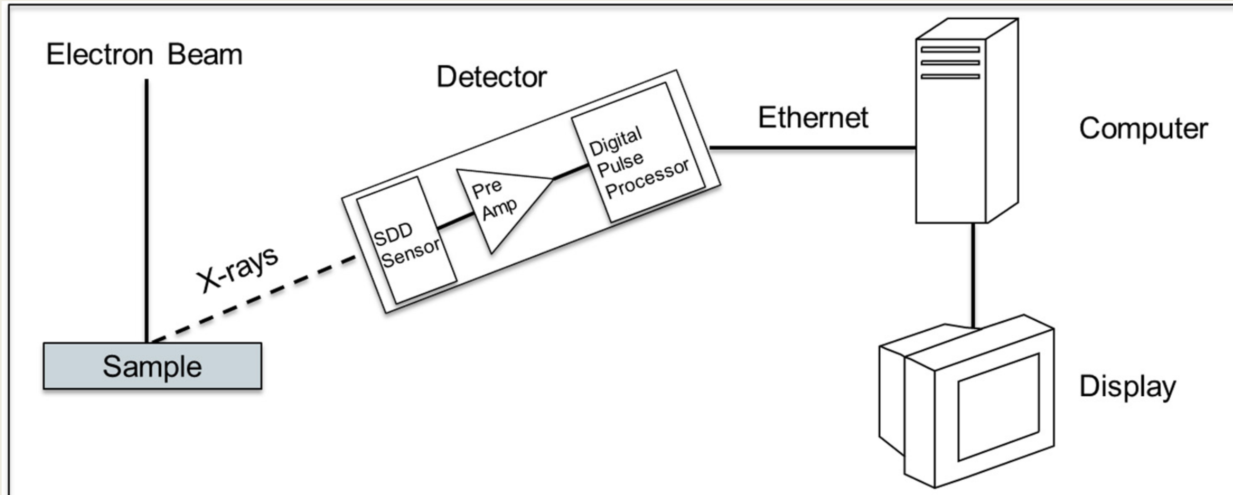


Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

Si (Li) dedektörünün iç yapısı



Kaynak: «Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer» Bob Hafner

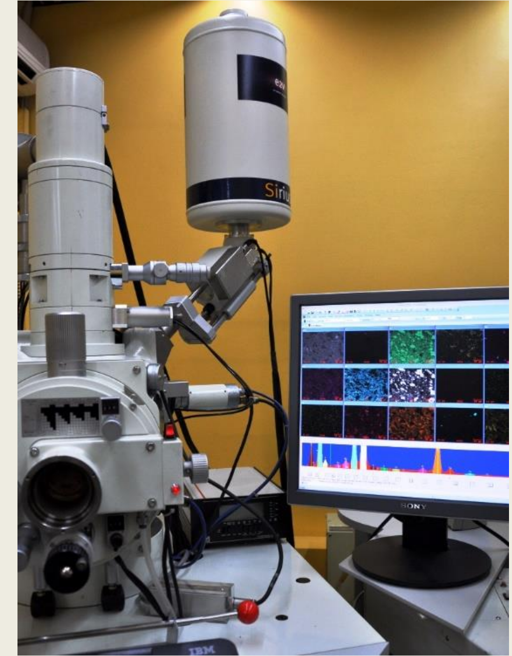


Kaynak: Energy Dispersive Spectroscopy, EDAX, Microscopy and Analysis

SDD dedektör ve bağlı donanım

Si(Li) DEDEKTÖRÜ

6. Cryostat
5. FET
4. Crystal
3. Window
2. Electron trap
1. Collimator assembly



Kaynak: «Energy Dispersive Spectroscopy on the SEM: A Primer» Bob Hafner

SDD DEDEKTÖRÜ

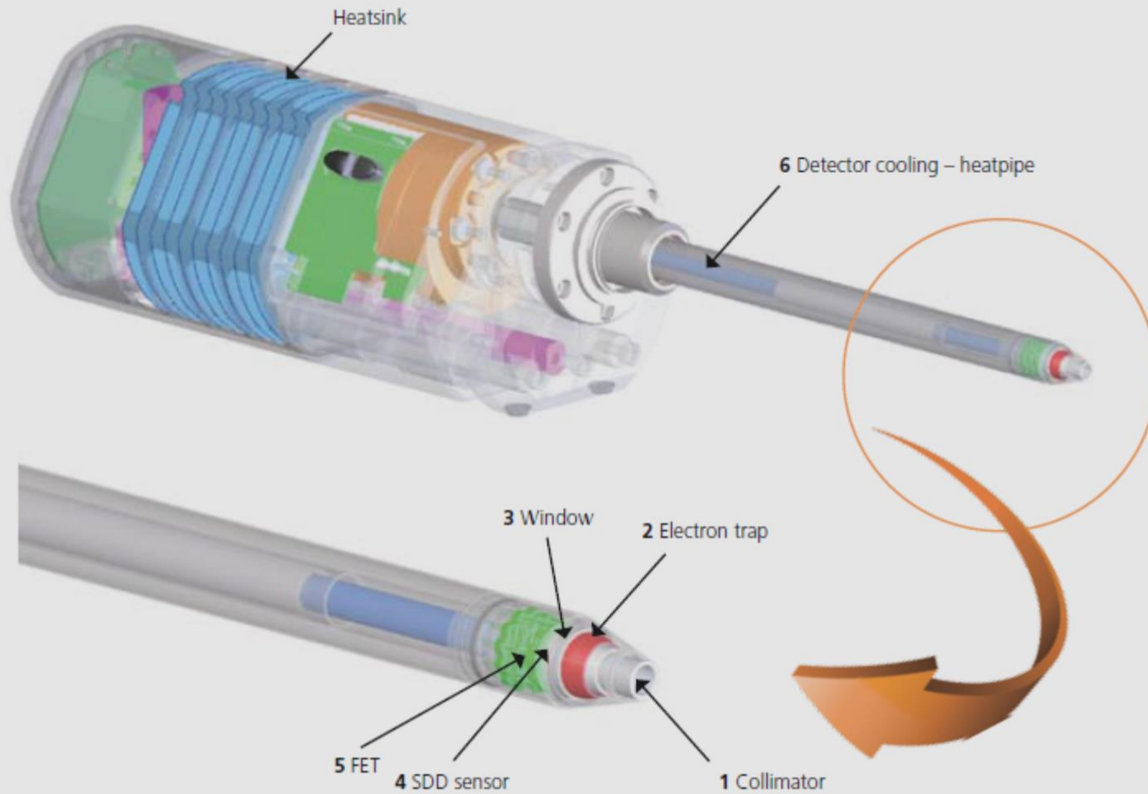


Fig. 3. Cutaway diagram showing construction of a large area SDD detector.



http://www.oxford-instruments.com/businesses/nanotechnology/nanoanalysis

SDD DEDEKTÖRÜ FARKLI KRİSTAL BÜYÜKLÜKLERİNİN SAYIMA ETKİSİ

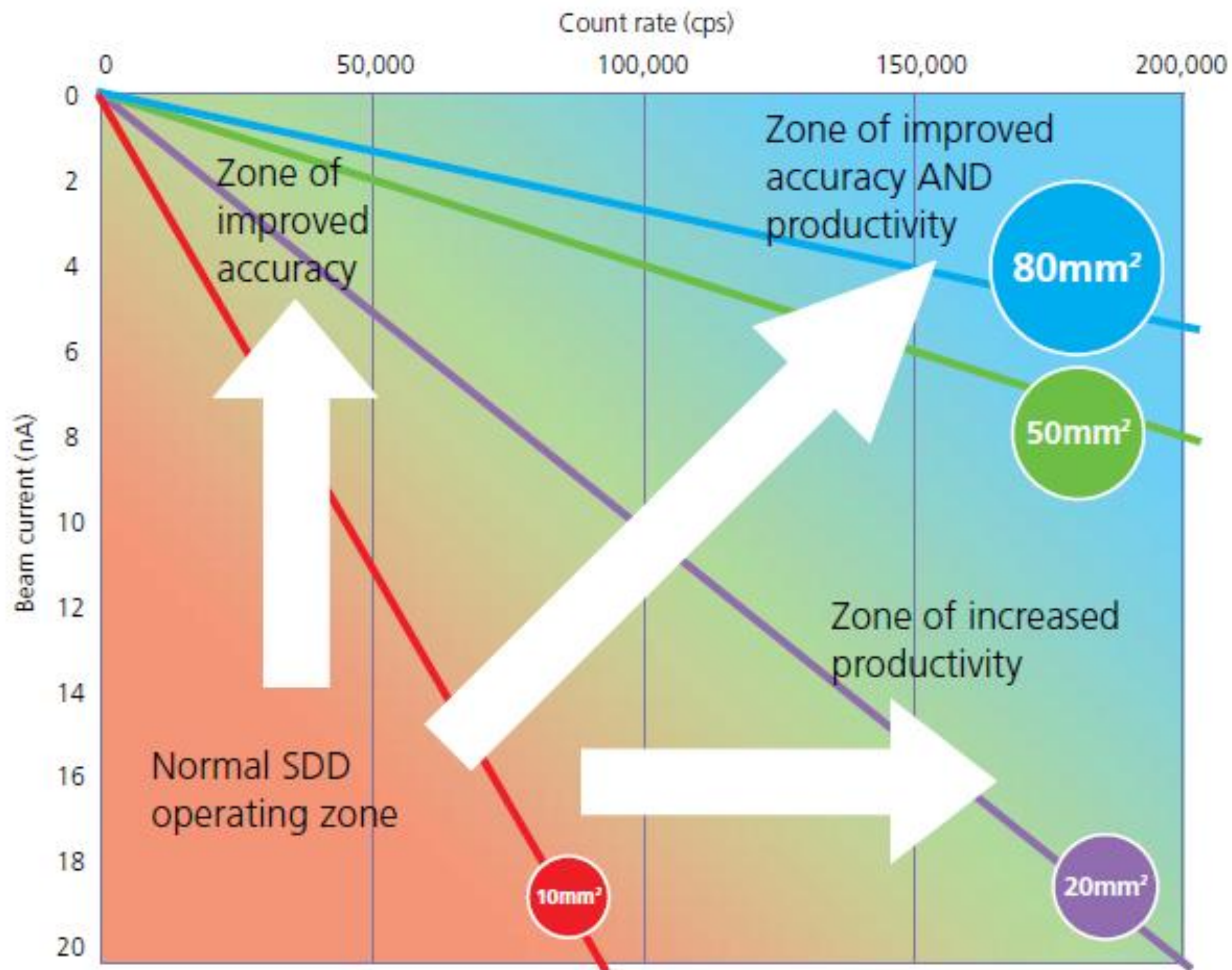
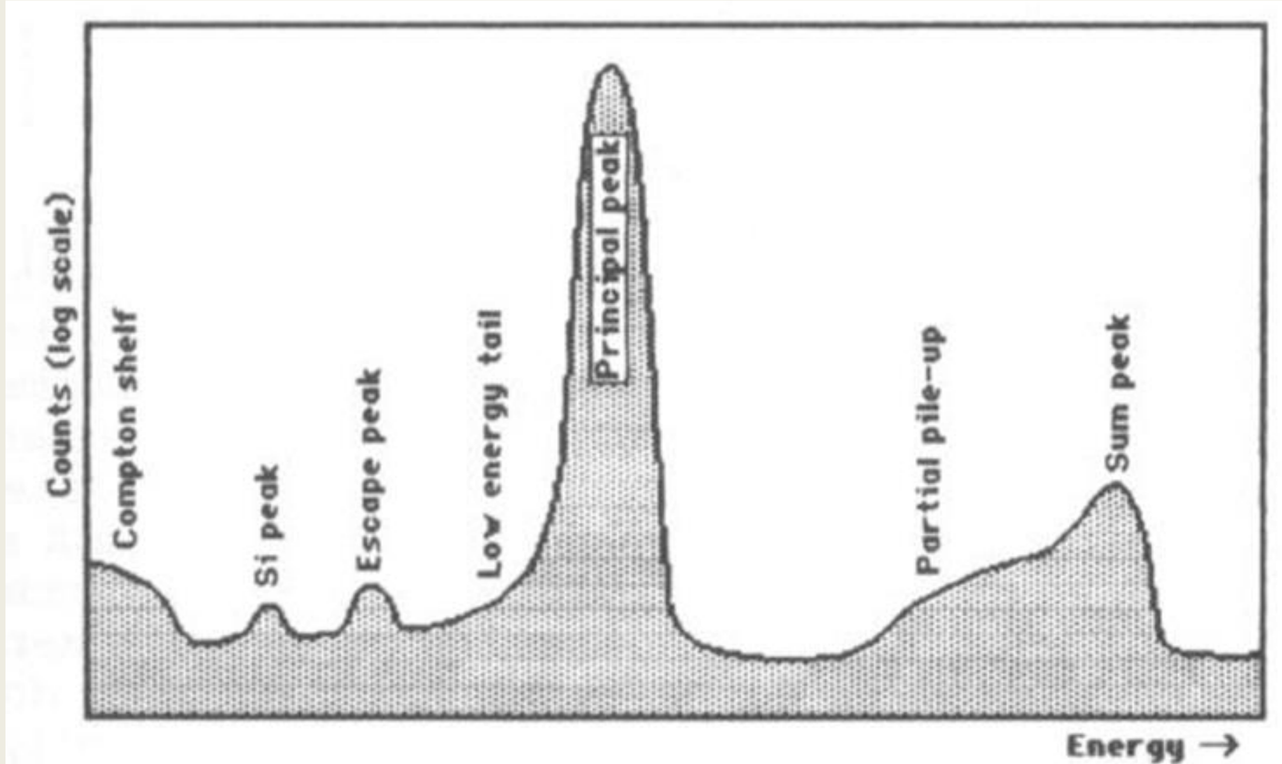


Fig. 18. Count rate vs beam current for different sensor sizes. At the same beam current a large area SDD sensor receives a much higher count rate than a 10 mm² sensor.

http://www.oxford-instruments.com/businesses/nanotechnology/nanoanalysis

YAPAY PİKLER



Enerji Dağılım Spektrometresi ile alınmış tek bir element pikinin şematik diyagramı şekilde verilmiştir. Görüldüğü gibi prensipte kullanılan pikin yanı sıra pik üst üste binmelerinden (partial pile-up ve sum peak) detektör içi oluşan değişik pik oluşumları (escape pik, Si pik ve Compton efekti) görülmektedir. Bu tip reel olmayan pik oluşumlarını her zaman göz önünde bulundurmak gerekir.

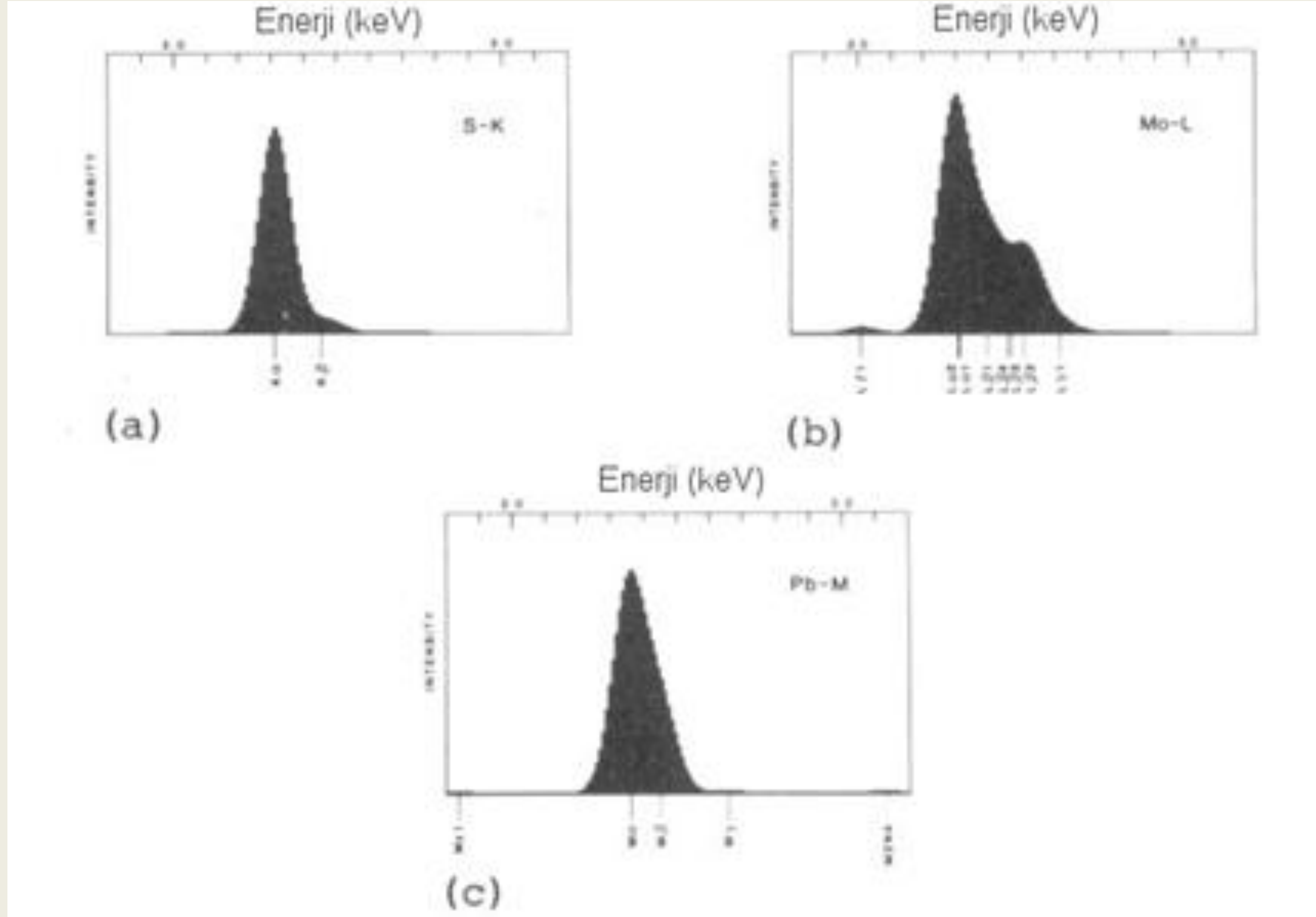
Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

PİK ÇAKIŞMALARI

- Özellikle üst üste çakışmalarda element pik şeklinin bilinmesi sonucu analizde hangi elementin var olduğu hakkında kalitatif belirleme rahatça yapılabilir.
- Bu durumda pik şeklini bilmek doğru karar vermekte çok önemli rol oynar. Ayrıca diğer kabuk piklerinin de incelenmesiyle karmaşa rahatça giderilebilir.
- Hem elektronik gürültüyü ve hem de Si içi Li yayınımını engellemek için detektör soğutması sıvı N_2 ile veya Peltier soğutucuyla yapılır.
- Detektörde daima sapma problemi vardır. Bu nedenle yanlış analiz eldesini ortadan kaldırmak için belirli zaman aralıklarında gerekli kalibrasyonların yapılması gerekmektedir.

Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

PİK ÇAKIŞMALARI



(a) Kükürt K, (b) Molibden L ve (c) Kurşun M pikleri

Şekilde tipik bir üst üste çakışma gösterilmiştir. S-K, Mo-L ve Pb-M pikleri hemen hemen aynı enerjide çakışır.

Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

ZAF DÜZELTMESİ

- Herhangi bir elementten alınan pik altı alan entegrali (sürekli ışınım sınırlandırmasıyla) o elementin kütlesel miktarını verir.
- Ancak doğru bir analiz için (aşağıda yazılan formülde verildiği gibi) **Z, A** ve **F** düzeltmesinin yapılması gerekir.

$$C_i = k.\, k_Z.\, k_A.\, k_F$$

Bu eşitlikte;

C_i = i elementinin konsantrasyonu

k = i elementinin bağıl şiddeti

k_z = Atom Numarası Etkisi

k_A = Soğurma (Absorpsiyon) Etkisi

k_F = Floresans Etkisi

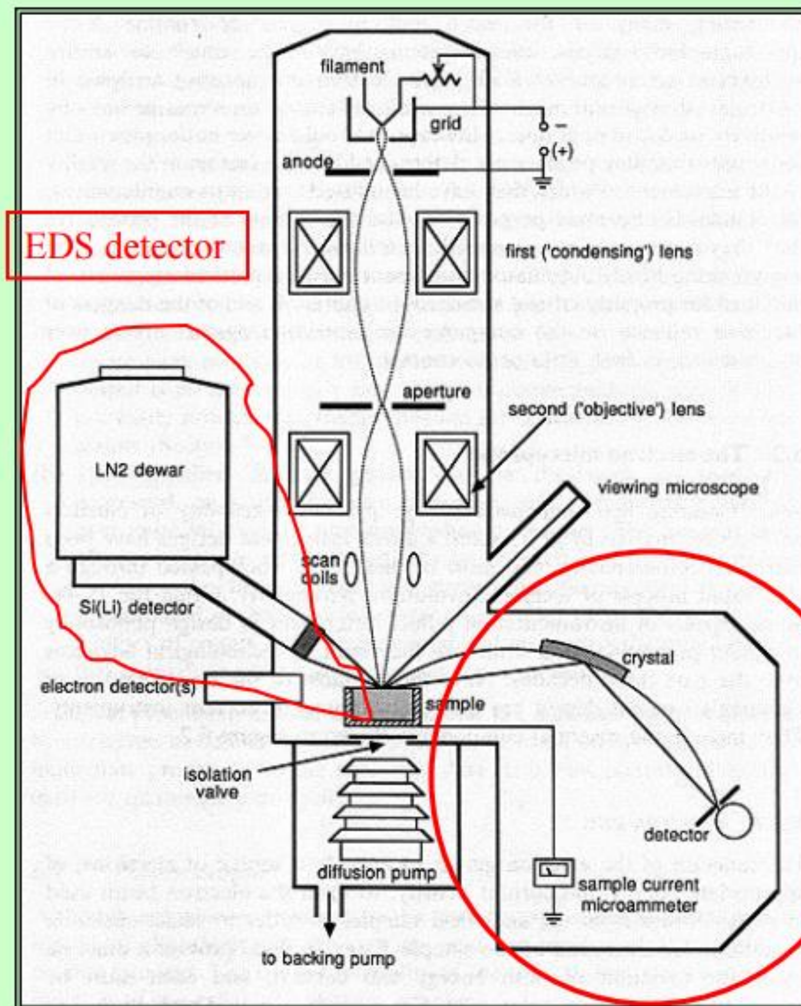
Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

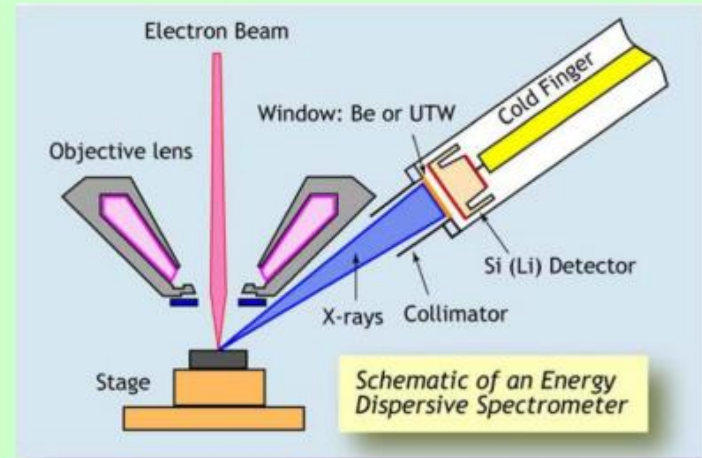
X-IŞINI AYIRMA GÜCÜ (RESOLUTION)

- X-ışın ayırma gücünü hem numune içi yayınım hacmi, hem de element pikinin şekli belirler.
- **Uzaysal (spatial) ayırma gücü** ortalama oluşum derinliğine eşittir. Düşük numaralı atomlar için (düşük Z): 1-5 μm^3 ; Yüksek numaralı atomlar için(yüksek Z): 0.2-1 μm^3
- **Enerji ayırma gücü** ise pik çizgisi tarafından belirlenir. Genelde, Mn-Kα pikinde yarı maksimumdaki tüm genişlik değeri (FWHM; full width at half maximum) ile verilir (tipik değer 5,9 keV'de ortalama 130 eV).

Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

SEM’DE EDX (ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ) VE WDS (DALGABOYU DAĞILIM SPEKTROMETRESİ)



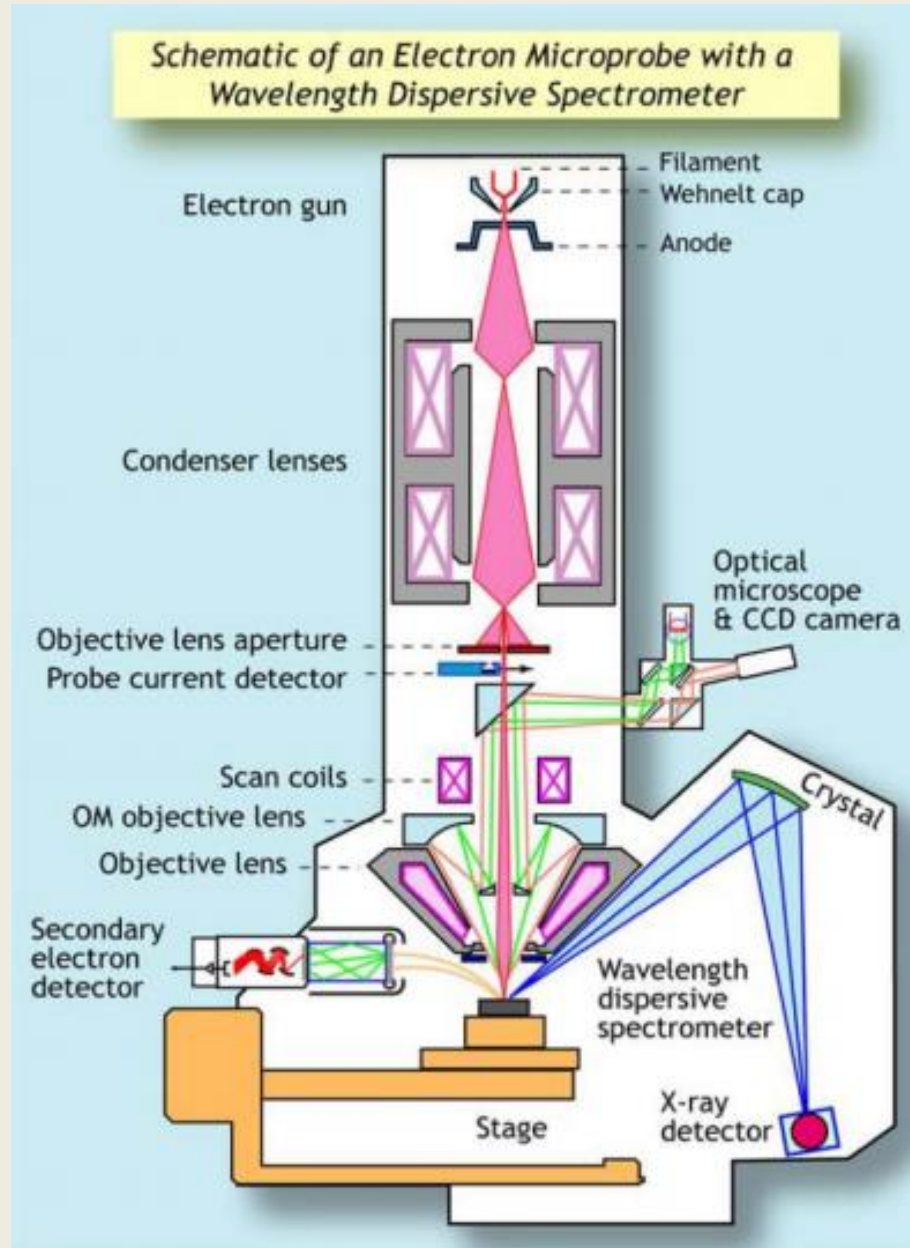


SEM combined with Energy dispersive spectrometer (EDS) and Wavelength Dispersive Spectrometer (WDS).

WDS spectrometers

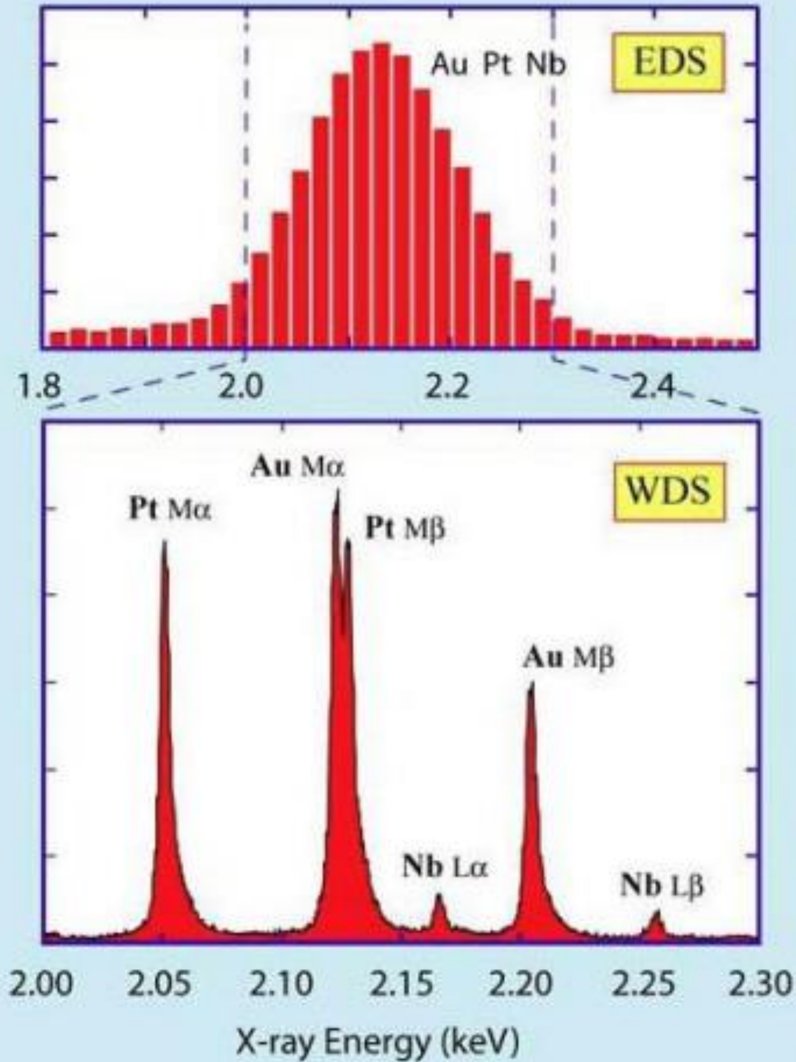
Kaynak: «Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS)» Pavel Zinin

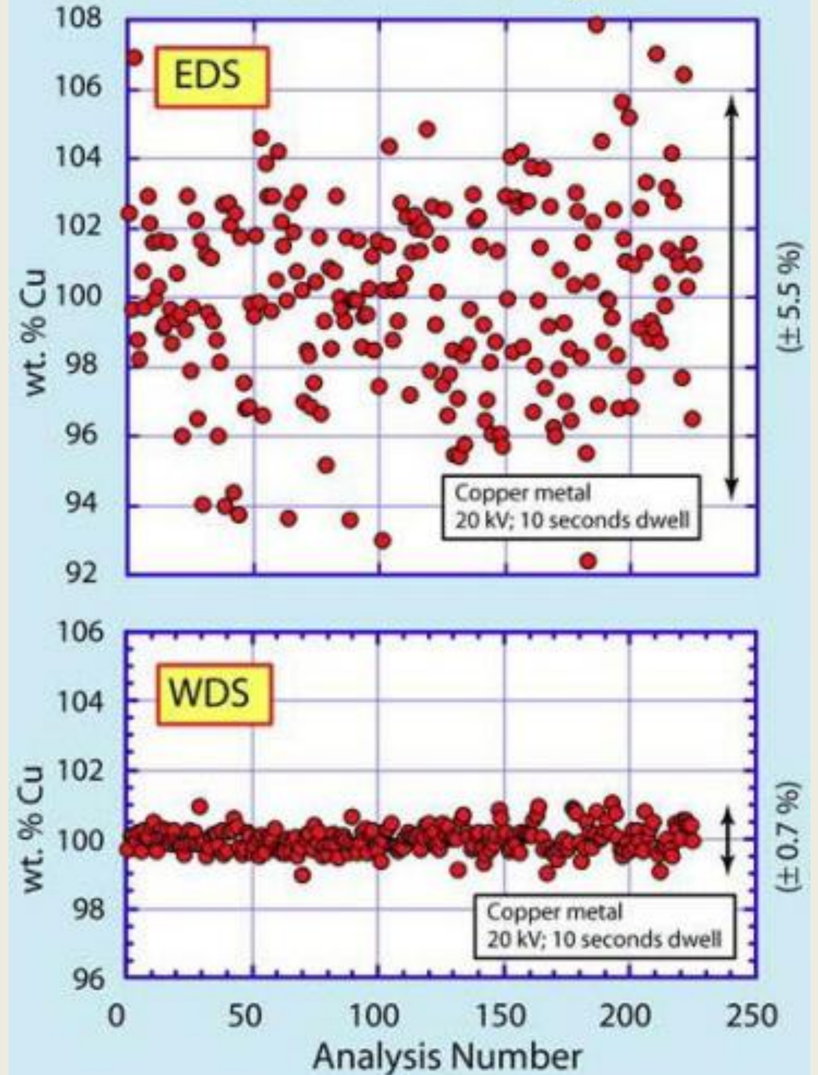
ELEKTRON MİKROPROB WDS (DALGABOYU DAĞILIM SPEKTROMETRESİ)



Kaynak: «Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS)» Pavel Zinin

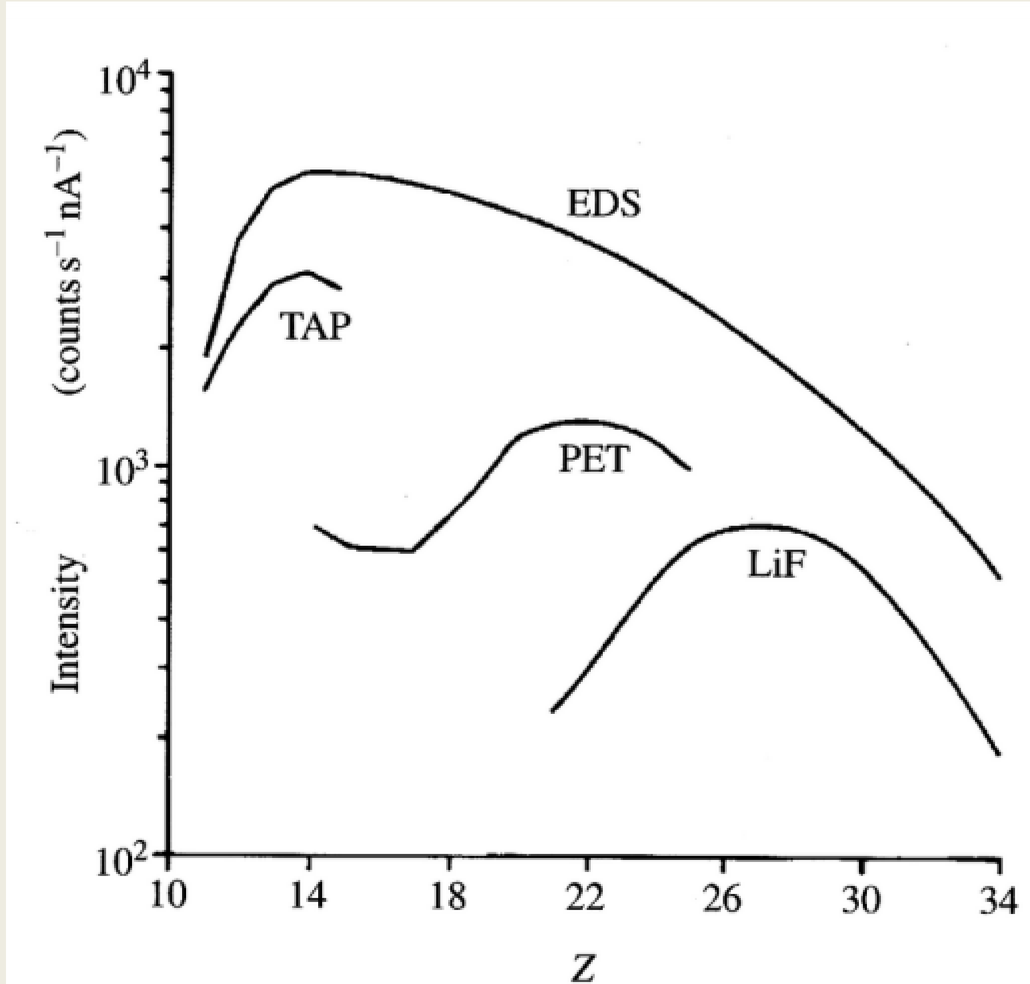
EDX ve WDS'in KARŞILAŞTIRILMASI





Kaynak: «Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS)» Pavel Zinin

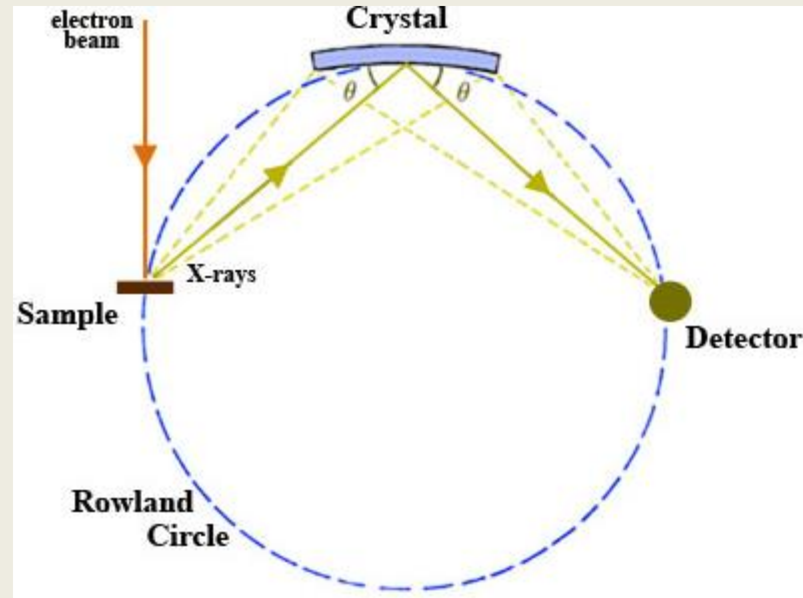
EDX (ENERJİ DAĞILIM SPEKTROMETRESİ) VE WDS (DALGABOYU DAĞILIM SPEKTROMETRESİ)



Elementlerin Kα çizgilerinin
EDX ve WDS (farklı analizör kristaller kullanılarak) ile elde edilen şiddetleri

Kaynak: «Microanalysis in Electron Microscopy (EDS and WDS)» Pavel Zinin

WDS ANALİZÖR KRİSTALLERİ

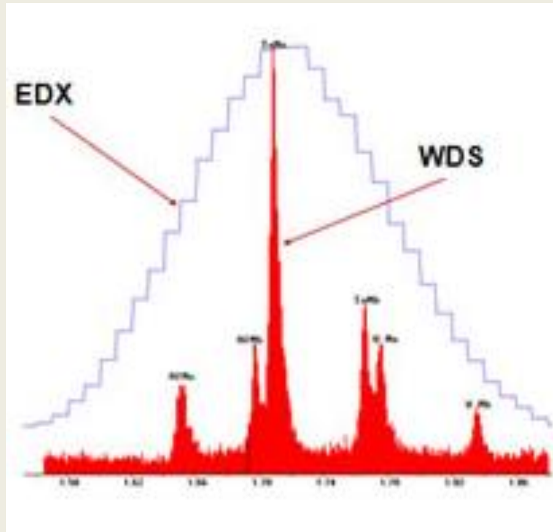


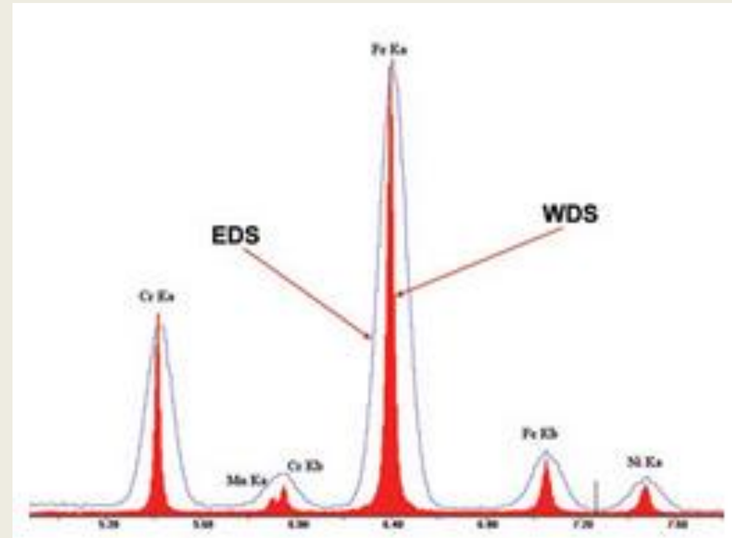
	2d (nm)	Atomic Number (6, 14, 22, 30, 38, 46, 54, 62, 70, 78, 86)		
TAP	2.576	8O – 15P	24Cr – 41Nb	46Pd – 79Au
PET	0.8742	13Al – 25Mn	36Kr – 65Tb	70Yb
LIF	0.4027	19K – 37Rb	48Cd	

Kaynak: «Electron Microprobe Analysis» Nilanjan Chatterjee

EDX ve WDS SPEKTROMETRELERİNİN KIYASLANMASI

	EDS	WDS
Numune hazırlama gereklilikleri	Düşük	Yüksek
Numunenin analiz sonuçlarına etkisi	Düşük	Yüksek
Sinyal / Gürültü oranı	~ 100	~ 1000
Enerji çözünürlüğü (5.9 keV için)	134 eV	~ 10 eV
Ölçüm sınırı (hassasiyeti)	~ % 0.1	~ % 0.01
Hafif elementlerin analizi	Zor / Sorunlu	İyi



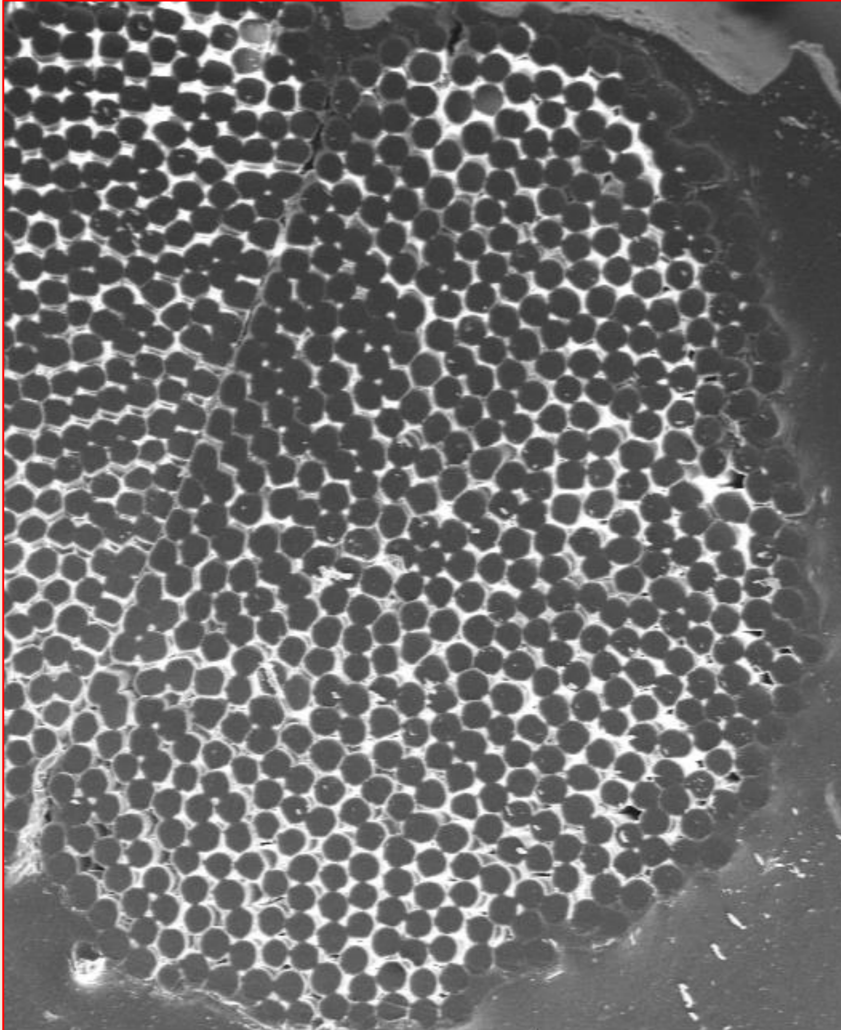


Kaynak: Kocaeli Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Ders Notları

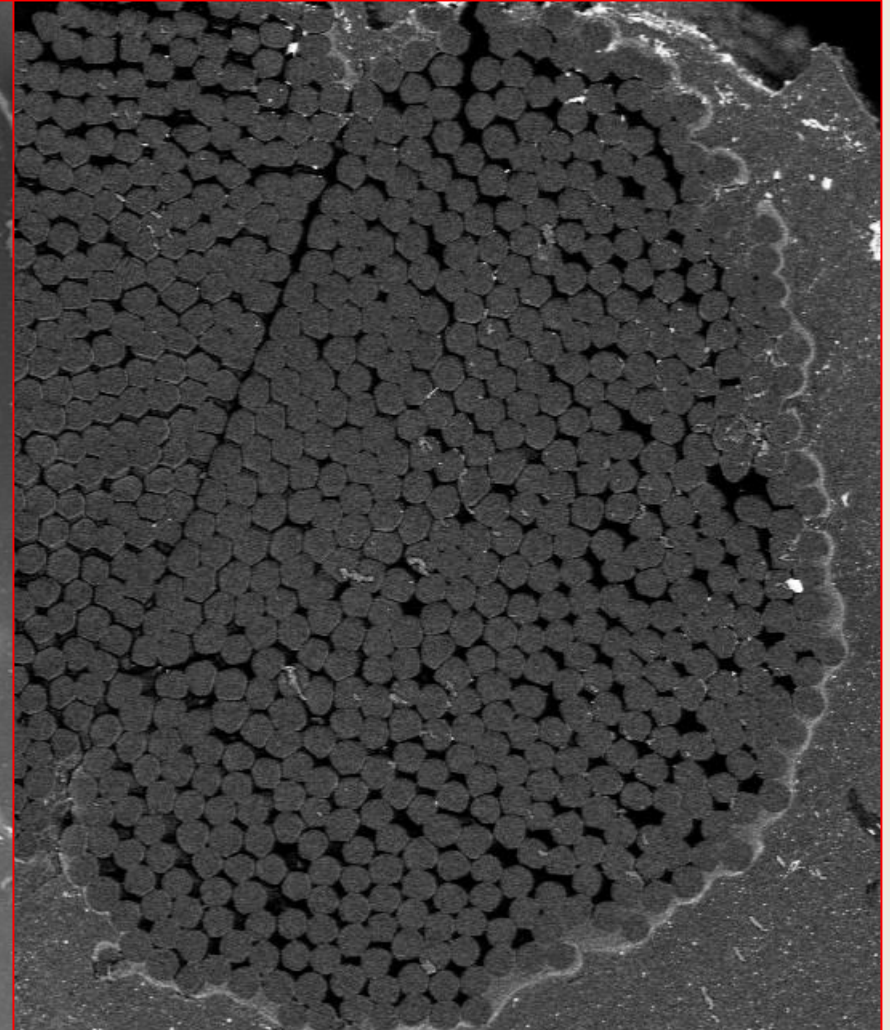
SEM / EDX UYGULAMALARINA ÖRNEKLER

KAUÇUK KARIŞIMI İÇİNDEKİ BİR TEKSTİL KORD KESİTİNİN (SE) ve (BSE) GÖRÜNTÜLERİ

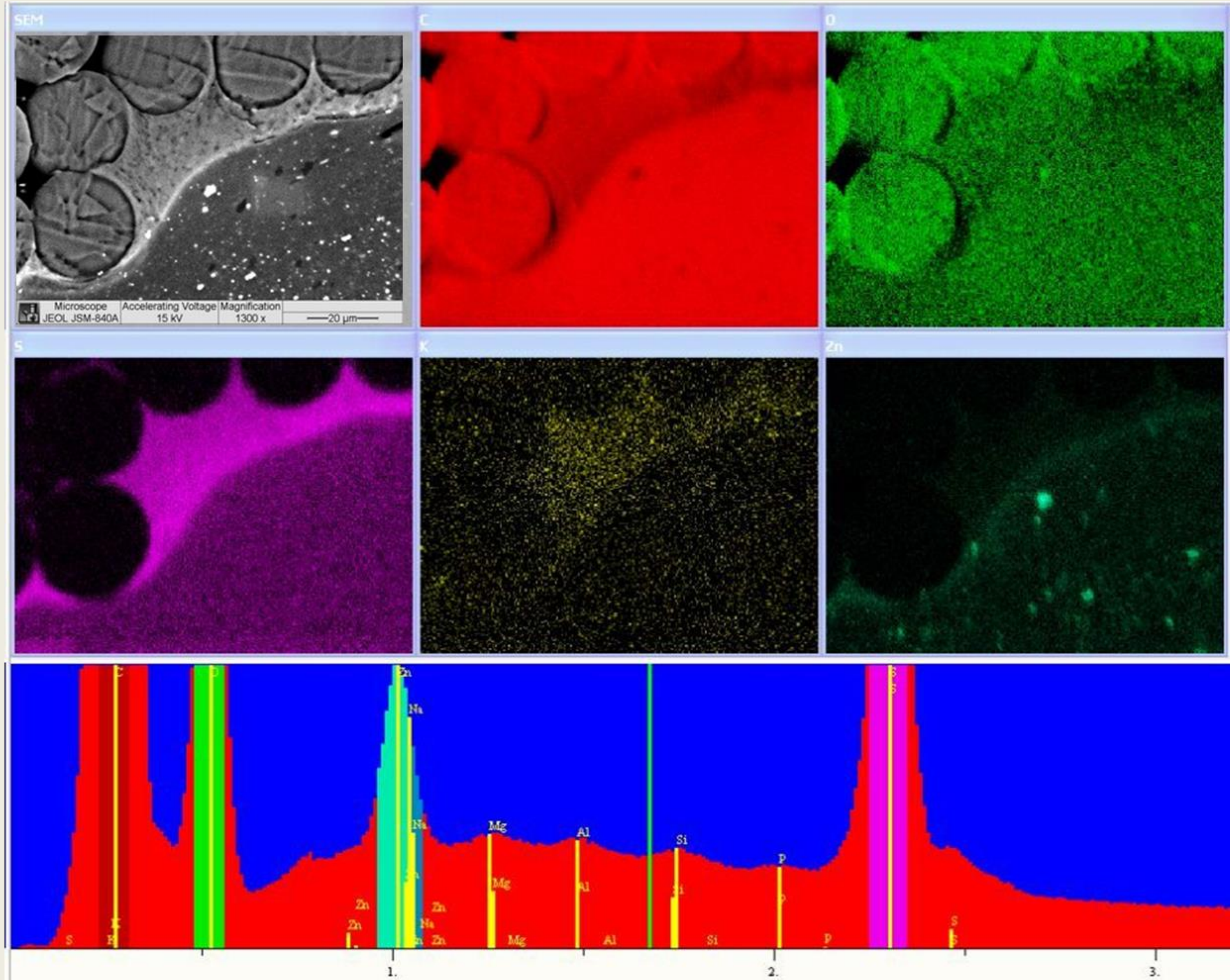
SE



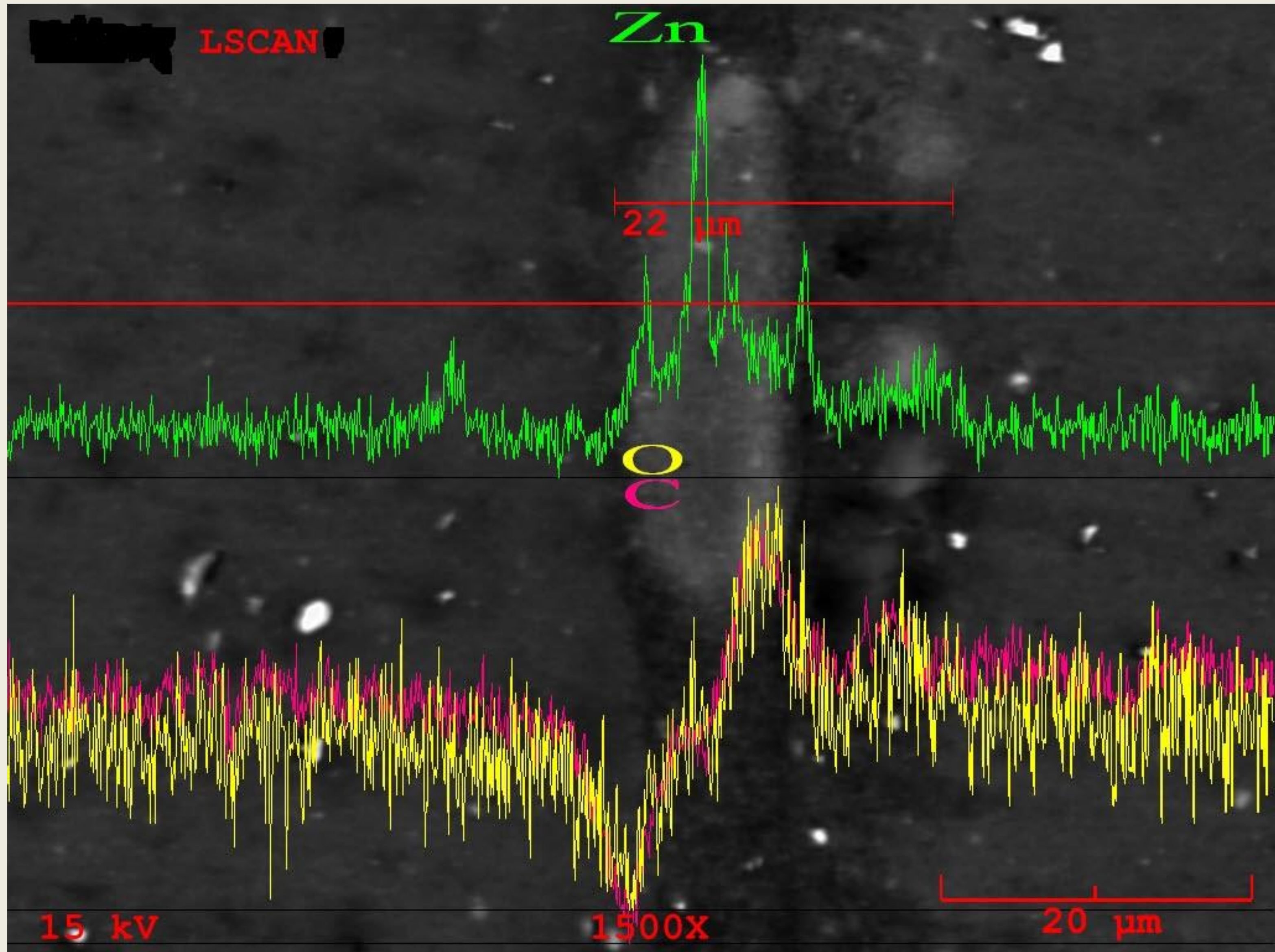
BSE



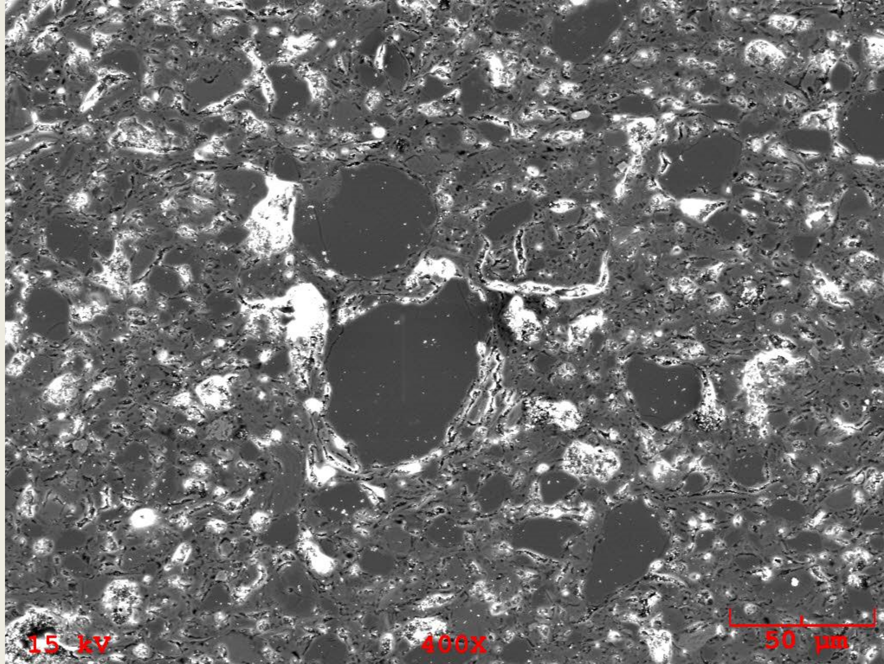
TEKSTİL KORD-KARIŞIM ARA YÜZEYİNİN X-IŞINI ELEMENTEL HARİTALARI

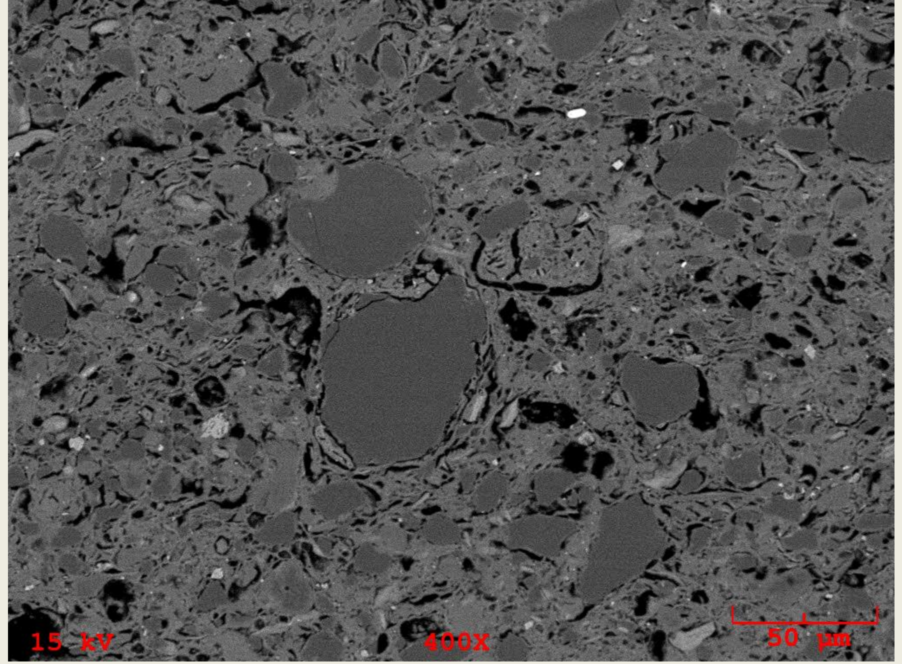


KAUÇUK KARIŞIMINDA DAĞILMAMIŞ YABANCI BİR MADDENİN ÇİZGİ TARAMA ANALİZİ

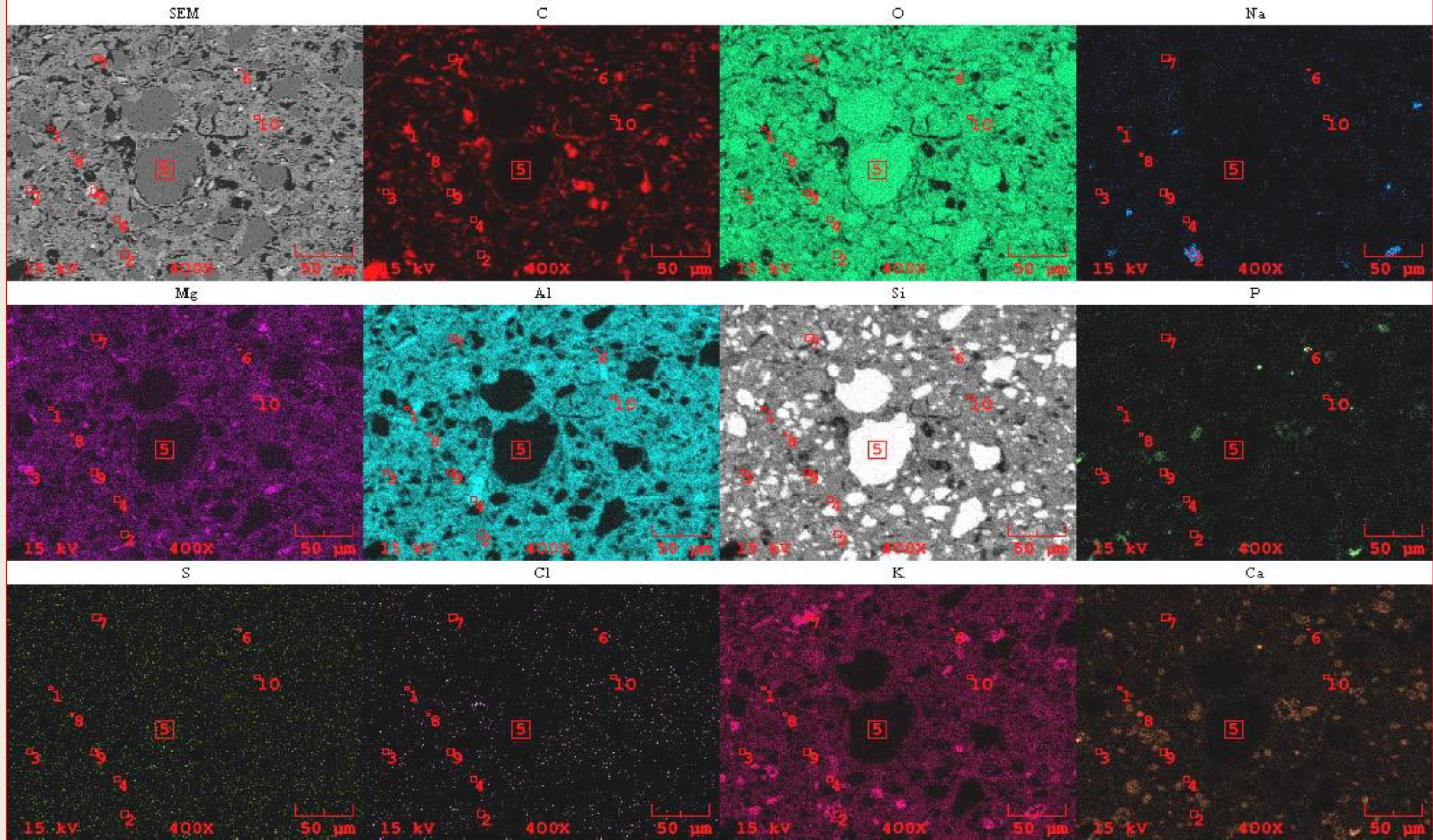


ÇÖMLEK PARÇASI KESİTİNİN SE ve BSE GÖRÜNTÜLERİ

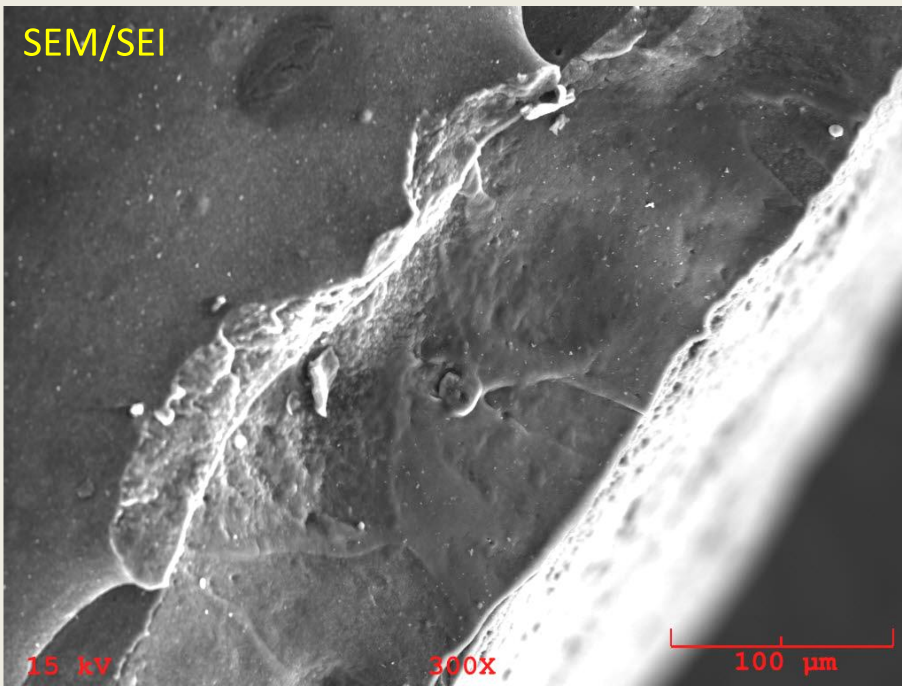


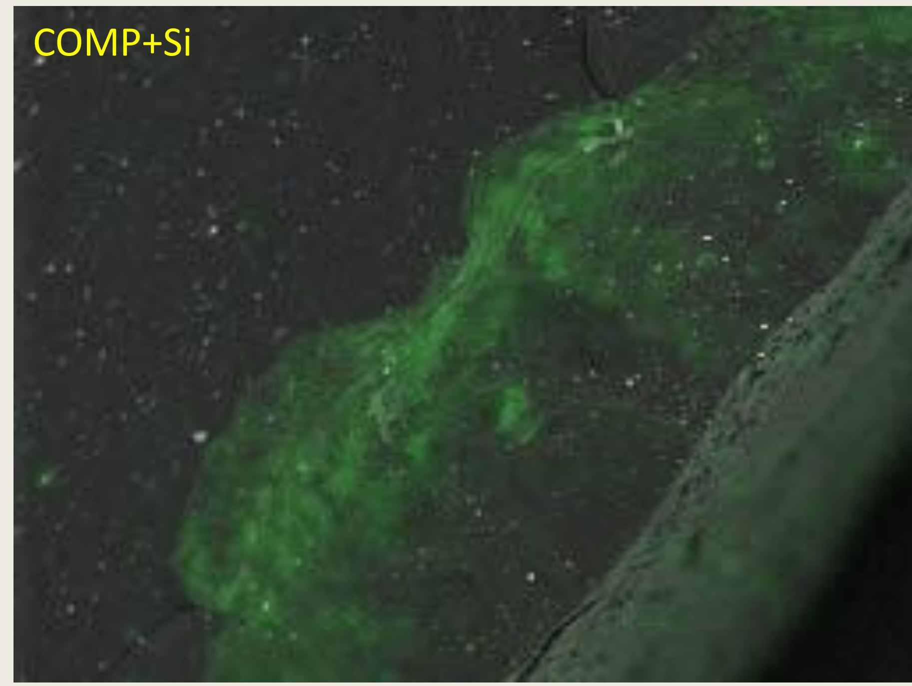


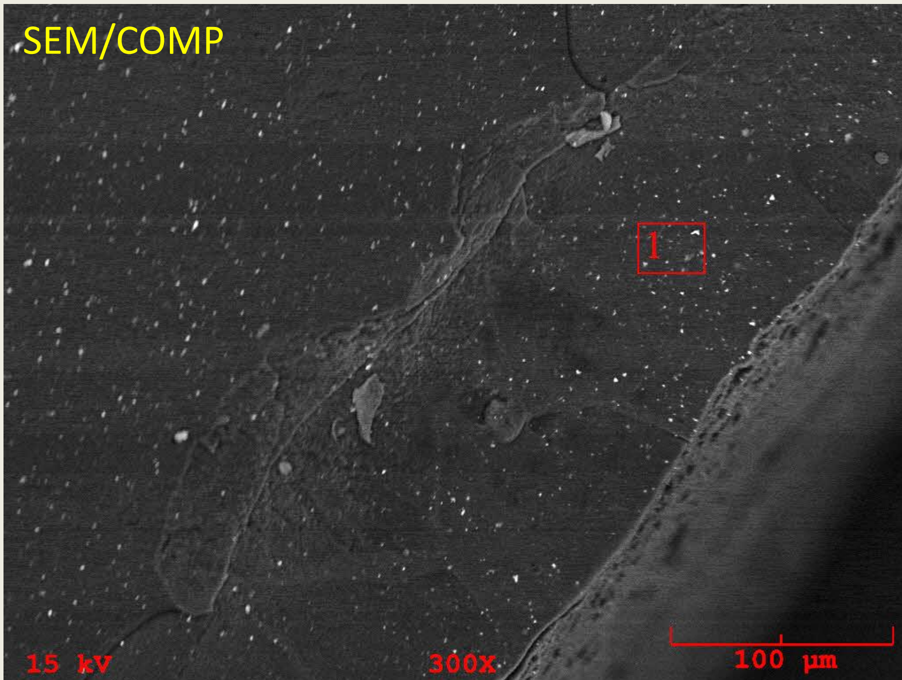
ÇÖMLEK PARÇASINDAKİ FAZLARIN ANALİZİ



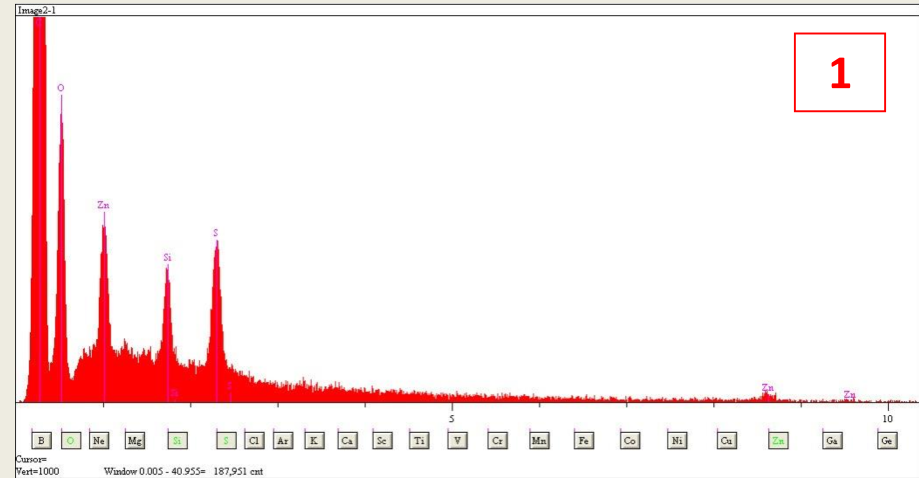
Location	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe
1	**64,1**	18,0	0,2	0,2	2,7	12,8	0,2	0,1	0,1	0,7	0,7	0,3	0,0
2	9,5	41,8	**5,5**	0,1	9,9	28,7	0,1	0,1	0,1	2,7	0,3	0,3	1,0
3	7,9	42,2	0,0	**5,6**	11,3	20,2	0,0	0,2	0,1	0,5	0,8	0,3	11,1
4	9,2	39,6	0,5	0,3	**20,5**	23,7	0,1	0,3	0,0	3,6	0,4	0,2	1,7
5	6,7	**46,8**	0,1	0,1	0,6	**44,8**	0,0	0,3	0,2	0,1	0,2	0,0	0,2
6	0,0	41,3	0,7	1,3	3,1	27,6	**18,6**	0,0	1,8	2,6	3,0	0,0	0,0
7	12,6	38,8	0,4	0,1	9,5	29,3	0,0	0,1	0,0	**7,7**	0,0	0,3	1,3
8	3,6	44,3	0,5	0,9	12,0	20,4	0,2	0,4	0,6	1,7	**14,2**	1,2	0,0
9	3,0	41,0	0,2	0,6	8,1	14,1	0,0	0,1	0,0	1,5	0,4	**25,8**	5,2
10	6,7	41,5	0,1	3,9	13,1	16,5	0,3	0,2	0,0	1,4	0,8	1,2	**14,4**







SEM Kompozisyon görüntüsü ile yeşil renkli
Si dağılımının üst üste getirilmesi.
Örnek: Kauçuk karışımı içinde yabancı madde



Kocaeli University
Engineering Faculty
Department of Metallurgical and Materials Science Engineering
Umuttepe Campus, TR-41380 Kocaeli, Turkey
Tel: +90-262-303 3056 Fax: +90-262-303 3003
E-Mail: metalurji@kocaeli.edu.tr
Web: metalurji.kocaeli.edu.tr

THANKS

